

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
de PARIS

par

Monsieur François PERNOT

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences

Sujet de la Thèse : ETUDE DES VERRES A BASE D'ELEMENTS LOURDS

Soutenue le 7 mai 1971

devant la Commission d'Examen

MM.	FRANÇON	Président
	ABELES	Examineurs
Mme	WINTER	
M.	PEYCHES	

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
de PARIS

par

Monsieur François PERNOT

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences

Sujet de la Thèse : ETUDE DES VERRES A BASE D'ELEMENTS LOURDS

Soutenue le 7 mai 1971

devant la Commission d'Examen

MM.	FRANÇON	Président
	ABELES	Examineurs
Mme	WINTER	
M.	PEYCHES	

1794

1794

1794

1794

1794

1794

1794

1794

1794



1794

1794

1794

1794

1794

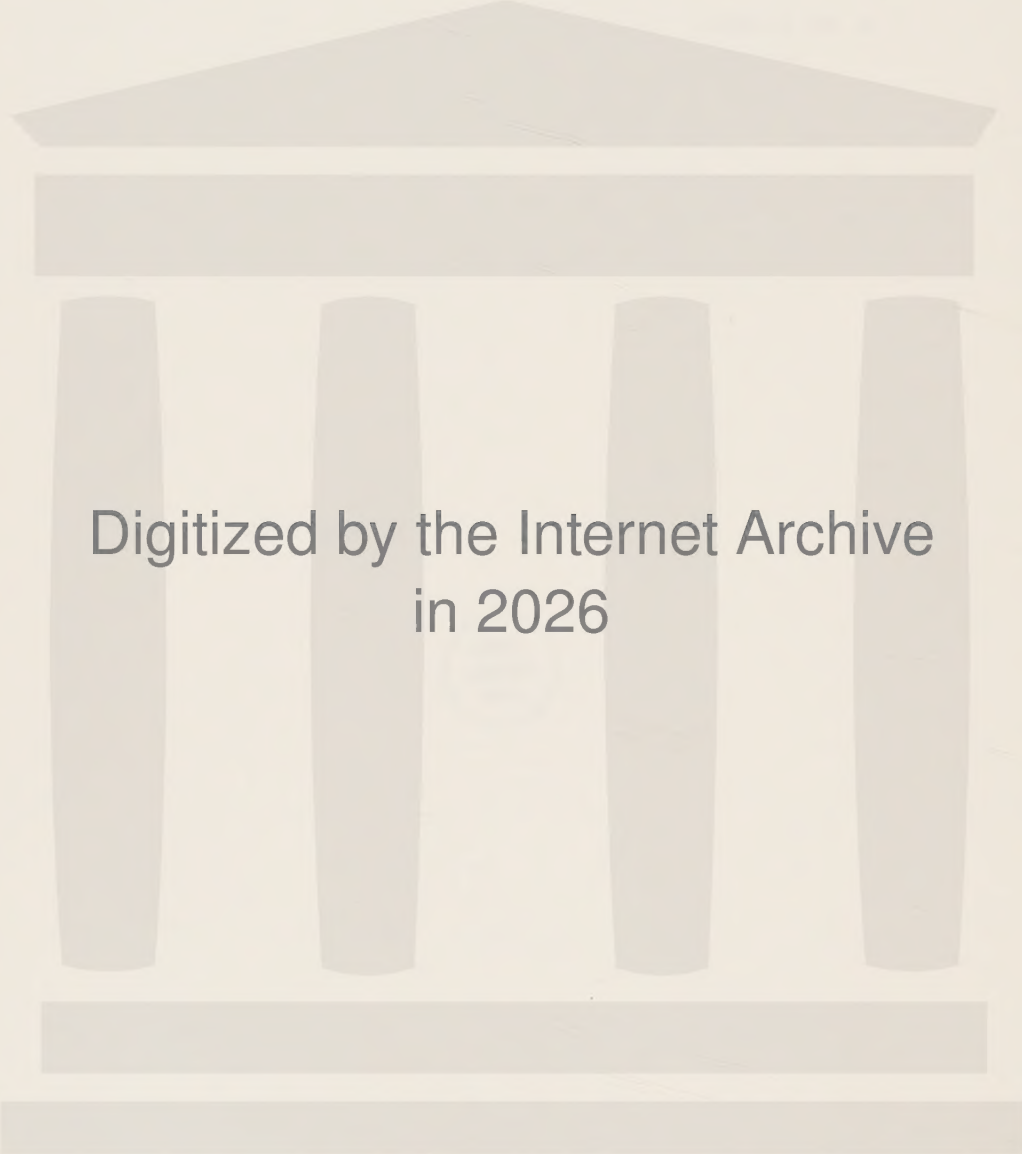
1794

1794

1794

A ma femme,

A mon fils,



Digitized by the Internet Archive
in 2026

J'exprime ici ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur FRANÇON à Monsieur le Professeur ABELES et à Monsieur PEYCHES, qui ont bien voulu accepter de constituer le jury.

Je suis profondément reconnaissant à Madame WINTER de l'aide scientifique et des encouragements qu'elle m'a apportés pour la réalisation de mon travail.

Je remercie Madame GELEOC et Monsieur DELETTRE pour la collaboration technique efficace qu'ils m'ont constamment apportée.

Je remercie Mademoiselle DABO et Madame PLANCHENAUULT qui ont assuré la présentation de ce document et les personnels du LABORATOIRE DES VERRES et de l'INSTITUT D'OPTIQUE pour la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée.

TABLE DES MATIERES

	pages
INTRODUCTION	1
 <u>I - GENERALITES</u>	 2
1 - <u>Rappels sur l'état vitreux et les théories relatives à cet état.</u>	2
2 - <u>Données théoriques</u>	4
2 - 1 <u>Rappels sur la transmission infrarouge</u>	4
2 - 2 <u>Considérations générales sur la structure des verres..</u>	7
3 - <u>Historique</u>	8
3 - 1 <u>Verres aux oxydes de métaux lourds</u>	8
3 - 2 <u>Verres aux éléments lourds sans oxygène</u>	9
4 - <u>Propriétés physiques étudiées, méthodes expérimentales utilisées</u>	11
4 - 1 <u>Transmission dans l'infrarouge</u>	11
4 - 2 <u>Densité</u>	11
4 - 3 <u>Indice de réfraction</u>	12
4 - 4 <u>Relations entre la densité et l'indice de réfraction:</u> <u>Relation de Gladstone-Dale, Réfraction moléculaire ...</u>	13
4 - 5 <u>Microdureté Vickers</u>	16
 <u>II - LES VERRES AUX OXYDES DE METAUX LOURDS</u>	 17
1 - <u>Obtention des verres</u>	17
1 - 1 <u>Méthode de préparation</u>	17
1 - 2 <u>Choix des supports de fusion</u>	18
2 - <u>Compositions étudiées</u>	19
2 - 1 <u>Mélanges binaires</u>	21
2 - 2 <u>Mélanges ternaires</u>	23
3 - <u>Propriétés physiques</u>	29
3 - 1 <u>Transmission dans l'infrarouge</u>	29
3 - 2 <u>Densité des verres aux oxydes d'éléments lourds</u>	37
3 - 3 <u>Indice de réfraction des verres aux oxydes de métaux</u> <u>lourds</u>	41
3 - 4 <u>Relation entre la densité et l'indice de réfraction</u> <u>des verres aux oxydes de métaux lourds</u>	44
4 - <u>Conclusion, considérations sur la structure des verres aux oxydes</u> <u>de métaux lourds</u>	45

INDEX DES TABLEAUX

	pages
1 - Compositions des mélanges fondus dans le système binaire Sb_2O_3 - PbO	22
2 - Compositions des mélanges fondus dans le système binaire Sb_2O_3 - Tl_2O_3	22
3 - Compositions des mélanges fondus dans les systèmes binaires Sb_2O_3 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Rb}_2\text{O} \\ \text{Cs}_2\text{O} \end{array} \right.$	22
4 - Compositions des mélanges fondus dans le système binaire Sb_2O_3 - As_2O_3 ...	24
5 - Compositions des mélanges fondus dans le système binaire As_2O_3 - PbO	24
6 - Comparaison entre les résultats des fusions avec et sans dioxyde de germanium GeO_2	27
7 - Compositions des mélanges fondus dans les systèmes Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3	28
8 - Longueurs d'onde limites de transmission des verres dans les systèmes Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3	31
9 - Densité des verres dans les systèmes ternaires Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3	31
10 - Commentaires des fonctions linéaires $d = cx + f$ pour les systèmes Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3	39
11 - Densité des verres Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3 , calculs par additivité	43
12 - Indice de réfraction des verres dans les systèmes ternaires Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3	43
13 - Paramètres g et h de la fonction $n = gx + h$ pour les systèmes Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3	43
14 - Calcul des indices de réfraction des verres Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3 par la formule de Gladstone-Dale	46
15 - Eléments utilisés dans la préparation des verres de chalcogénures	52
16 - Composition des mélanges fondus As-Se-Tl-Si	52
17 - Composition des mélanges fondus As-Se-Tl-Ge	54
18 - Composition des mélanges fondus As-Se-Tl-Sb	54
19 - Composition des mélanges fondus As-Se-Tl-Te	55
20 - Composition des mélanges fondus As-Se-Tl-S	55
21 - Composition des mélanges As-Se-Tl-C	86
22 - Densité des verres As-Se-Tl-Te	89
23 - Densité des verres dans le système As-S	89
24 - Densité de quelques verres dans le système As-S-Ge	90
25 - Densité de quelques verres du système As-S-Tl	90
26 - Densité de quelques verres du système As-Se	93
27 - Densité des verres du système As-Se-P	93
28 - Densité de quelques verres As-Se-Tl	94
29 - Densité de verres du système As-Se-Tl (verres préparés par l'auteur).....	95
30 - Densité de quelques verres du système Ge-Se	95
31 - Densité de quelques verres du système As-Se-Ge	96
32 - Densité de quelques verres du système As-Se-B	97
33 - Densité de quelques verres du système As-Se-Ga	97

	pages
34 - Densité de quelques verres du système As-Se-I	97
35 - Densité des verres du système As-Se-Sn	98
36 - Densité des verres du système As-Se-Si	98
37 - Densité des verres du système As-Se-Pb	99
38 - Densité de quelques verres du système As-Se-Bi	99
39 - Densité de quelques verres du système As-Se-Cu	100
40 - Densité des verres du système Sb-Se-Ge	100
41 - Densité des verres du système As-Se-Ge-B	100
42 - Densité de quelques verres du système As-Te-Si	101
43 - Densité de quelques verres du système As-Te-Ge	101
44 - Densité de quelques verres du système As-S-Se	103
45 - Densité de quelques verres du système As-S-Se-Ge	103
46 - Densité de verres du système As-S-Se-Tl	104
47 - Densité de verres du système As-Se-Te	105
48 - Densité de verres As-Se-Tl-Te (verres préparés par l'auteur)	106
49 - Indice de réfraction de verres As-Se-Tl-Te.....	118
50 - Indice de réfraction de verres As-Se-Tl-S	118
51 - Indice de réfraction de verres As-Se-Tl-Sb	119
52 - Indice de réfraction de verres Ge-As-Te-Se, [15 Ge, 15 As, (70-x)Te, xSe]	119
53 - Indice de réfraction de verres As-Se-Te	119
54 - Indice de réfraction des verres As_2Se_3 - As_2Te_3	120
55 - Indice de réfraction de verres à base de tellure	122
56 - Indice de réfraction de verres à base de sélénium	122
57 - Réfraction moléculaire des verres As-Se-Tl-Te	124
58 - Réfraction moléculaire des verres As_2Se_3 - As_2Te_3	124
59 - Réfraction moléculaire de verres divers	126
60 - Réfraction atomique de certains éléments	128
61 - Microdureté de quelques verres As-Se-Ge	134
62 - Microdureté de verres du système As-Se-Tl	136
63 - Microdureté des verres As-Se-Tl (verres préparés par l'auteur)	136

INDEX DES FIGURES

	pages
1- Courbes de transmission du verre 90 Sb_2O_3 - 10 Tl_2O_3	20
2- Compositions des mélanges fondus dans les systèmes ternaires Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3	26
3- Courbes de transmission des verres Sb_2O_3 - PbO	30
4- Courbes de transmission des verres Sb_2O_3 - Tl_2O_3	31
5- Courbes de transmission des verres Sb_2O_3 $\begin{smallmatrix} \text{Rb}_2\text{O} \\ \text{Cs}_2\text{O} \end{smallmatrix}$	33
6- Courbes de transmission des verres Sb_2O_3 - As_2O_3	34
7- Courbes de transmission des verres As_2O_3 - PbO	35
8- Courbes de transmission de verres avec et sans dioxyde de germanium.....	36
9- Evolution de la longueur d'onde limite de transmission dans l'infrarouge des verres Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3	38
10- Evolution de la densité des verres Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3 en fonction du pourcentage en As_2O_3	38
11- Evolution de l'indice de réfraction des verres Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3 en fonction du pourcentage en As_2O_3	42
12- Composition des verres préparés dans le système As-Se-Tl	51
13- Position de la composition S_{10} par rapport au domaine de formation du verre (47) dans le système As-S-Tl.....	57
14- Courbes de transmission du verre au sélénium	58
15- Courbes de transmission des verres au pentasulfure d'arsenic	59
16- Courbes de transmission du verre au pentaséléniure d'arsenic....	61
17- Courbes de transmission du verre "A" (As-Se-Tl).....	62
18- Courbes de transmission des verres A, B, C, du diagramme ternaire As-Se-Tl	63
19- Courbes de transmission des verres As-Se-Tl-Si	64
20- Courbes de transmission des verres As-Se-Tl-Ge	66
21- Courbes de transmission des verres As-Se-Tl-Sb.....	67
22- Courbes de transmission de verres As-Se-Tl-Te.....	69
23- Courbes de transmission des verres As-Se-Tl-S.....	70
24- Evolution, en fonction de la température, de l'enthalpie libre de formation des oxydes indiqués, valeurs rapportées à 1 atome d'O ..	80
25- Courbes de transmission du verre G_1 et du verre "A" avec bandes ..	82
26- Courbes de transmission de verres As-Se-Tl refondus avec du carbone	85
27- Courbes de variation de la densité des verres As-Se-Tl-Te.....	88
a) en fonction du pourcentage x en tellure	
b) en fonction de leur masse moléculaire	

28-	Courbe de variation des densités des verres à base de soufre, en fonction de leur masse moléculaire	92
29-	Courbe de variation des densités des verres à base de sélénium en fonction de leur masse moléculaire moyenne.....	92
30-	Courbe de variation des densités des verres à base de tellure en fonction de leur masse moléculaire moyenne.....	92
31-	Courbe de variation des paramètres A, en fonction des numéros atomiques des éléments du groupe VI	92
32-	Evolution, en fonction de la longueur d'onde, de l'indice de réfraction des verres de chalcogénures.....	113
33-	Evolution, en fonction du pourcentage atomique en tellure, aux longueurs d'onde indiquées, de l'indice de réfraction des verres As-Se-Tl-Te	115
34-	Evolution, en fonction de la masse moléculaires moyenne, de l'indice de réfraction des verres As-Se-Tl-Te	115
35-	Evolution, à 10 μ , en fonction de la masse moléculaire moyenne, de l'indice de réfraction des verres As-Se-Tl-S.....	116
36-	Evolution, à 8 μ , en fonction de la masse moléculaire moyenne, de l'indice de réfraction de verres As-Se-Te.....	116
37-	Evolution à 8 μ , en fonction de la ~~masse~~ masse moléculaire moyenne, de l'indice de réfraction des verres Ge-As-Te-Se	116
38-	Evolution, à 10 μ , en fonction de la ~~la~~ masse moléculaire moyenne, de l'indice de réfraction de verres As-Se-Tl-Sb.....	117
39-	Courbe de variation de la microdureté Vickers des verres As-Se-Tl-Te, en fonction du pourcentage en tellure.....	132

Jury proposé :

MM. FRANÇON

ABELES

Me. WINTER

M. PEYCHES

RESUME DE LA THESE DE DOCTORAT D'ETAT

Thèse présentée par Monsieur PERNOT François
sous la direction de Monsieur le Professeur FRANCON

"ETUDE DES VERRES A BASE D'ELEMENTS LOURDS"

Les verres à base d'éléments lourds sont préparés, en vue d'obtenir des matériaux transmettant les radiations infrarouges, plus loin que les verres classiques, c'est-à-dire au-delà de 3 - 4 microns. Deux catégories de verres sont envisagées :

- 1) Les verres aux oxydes de métaux lourds,
- 2) Les verres aux éléments lourds sans oxygène ou verres de chalcogénures.

1 - Verres aux oxydes de métaux lourds.

Nous préparons et étudions des verres nouveaux formés à partir d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 , d'anhydride arsénieux As_2O_3 et quelquefois de dioxyde de germanium GeO_2 , auxquels nous ajoutons d'autres oxydes de métaux lourds M_xO_y (PbO , Tl_2O_3 , Rb_2O , Cs_2O , Bi_2O_3).

Nous obtenons d'abord des verres binaires : $Sb_2O_3 - M_xO_y$, $As_2O_3 - M_xO_y$, $Sb_2O_3 - As_2O_3$, puis à partir de certains d'entre eux, nous préparons des verres ternaires : $Sb_2O_3 - M_xO_y - GeO_2$, $Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3$.

Après avoir étudié la transmission dans l'infrarouge de tous ces verres (ils transmettent pour la plupart, sous 2 mm d'épaisseur, jusqu'à une limite extrême variant entre 6,5 et 7,5 microns), nous nous intéressons surtout à ceux des derniers systèmes $Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3$, dans lesquels M_xO_y représente l'un des quatre premiers oxydes cités plus haut. Nous les obtenons en ajoutant, à un verre binaire $Sb_2O_3 - M_xO_y$ donné, des quantités croissantes d'anhydride arsénieux.

Nous étudions quelques unes de leurs propriétés physiques : densité, indice de réfraction, relation entre ces deux propriétés, dont nous tirons quelques conclusions sur leur structure.

1 - 1 Densité

La densité d de ces verres est une fonction simple du pourcentage moléculaire x en As_2O_3 : la courbe $d = f(x)$ pour chaque système est une droite, dont les paramètres dépendent du numéro atomique de l'élément M de l'oxyde M_xO_y .

1 - 2 Indice de réfraction

Nous obtenons un résultat analogue au précédent avec les indices de réfraction de ces verres.

1 - 3 Relation entre densité et indice de réfraction

Les deux constantes physiques, n indice de réfraction et d densité, sont liées par la relation de Gladstone-Dale

$$\frac{n - 1}{d} = C^{\text{te}}$$

Cette propriété nous permet de proposer, pour la structure de ces verres, un schéma analogue à celui des verres classiques : un squelette de polyèdres liés entre eux par leurs sommets, entre lesquels viennent se loger des cations modificateurs.

2 - Verres de chalcogénures

Ces verres sans oxygène sont formés à base de sulfures, sélénures et tellures d'éléments lourds. Nous les obtenons par fusion d'éléments très purs - à 4 ou 5(9) - en tubes scellés sous vide. Nous préparons un verre monoatomique de sélénium pur, deux verres diatomiques au pentasulfure et au pentasélénure d'arsenic, des verres triatomiques dans le système As-Se-Tl, des verres à quatre atomes, formés à partir d'un des verres triatomiques précédents, en remplaçant des atomes d'un des trois constituants par un quatrième élément, choisi parmi les corps simples suivants : Si, Ge, Sb, S, Te.

Nous étudions quelques propriétés physiques de ces verres : transmission dans l'infrarouge, densité, indice de réfraction, relation entre ces deux dernières propriétés, microdureté Vickers.

2 - 1 Transmission dans l'infrarouge

Après avoir décrit la transmission des différents verres, nous cherchons à éliminer certaines bandes d'absorption parasites.

2 - 1 - 1) Description de la transmission

Grâce à l'augmentation de la masse des atomes formateurs, S, Se, Te par rapport à celle de l'oxygène, ces verres transmettent plus loin que les verres aux oxydes de métaux lourds, c'est-à-dire au-delà de 8 microns. Le verre de sélénium transmet entre 1 et 30 microns, le verre au pentasulfure d'arsenic de 0,55 à 13 microns, le verre au pentaséléniure d'arsenic entre environ 0,8 et 20 microns. Les verres As-Se-Tl commencent à transmettre entre 1 et 4 microns, jusqu'à environ 20 microns. C'est à partir de celui qui coupe le proche infrarouge (transmission entre ≈ 4 et 20μ), que nous préparons les verres quaternaires; ceux-ci, suivant la proportion en quatrième élément, ont des courbes de transmission voisine ou différentes de celle du verre ternaire initial.

2 - 1 - 2) Remarques sur les bandes d'absorption.

Sur les courbes de transmission des verres au pentasulfure d'arsenic ainsi que sur celles des verres du système ternaire As-Se-Tl, nous observons des bandes d'absorption parasites, dues à la présence d'oxygène dans les réseaux. La cause principale de cette contamination semble provenir d'une oxydation des matières premières après conservation ou au cours de leur manipulation. Pour éliminer ces bandes, nous considérons l'enthalpie libre de formation ΔG des liaisons entre l'oxygène et les constituants du verre et nous ajoutons aux mélanges, une faible quantité d'un élément supplémentaire M pour lequel le ΔG des liaisons M-O sera plus négatif que pour les corps initiaux : l'oxygène se lie alors avec cet élément. Nous remplaçons ainsi les liaisons As-O, génératrices des bandes d'absorption gênantes, à 9,5 - 12,7 et 15,8 microns, par des liaisons Si-O, Ge-O, C-O, Sb-O, S-O qui donnent des bandes de faible intensité ou pas de bandes du tout.

2 - 2 Densité

Nous proposons des méthodes permettant de prévoir la densité de verres de dialco-génures à partir de leur composition. La première est assez générale et pratique car elle ne demande a priori aucune connaissance sur la structure du verre ; elle n'est cependant pas toujours très précise. La seconde, plus exacte, exige des données sur la structure, qu'il n'est pas toujours possible de connaître.

2 - 2 - 1) La première méthode est basée sur l'existence d'une relation linéaire $d = AM + B$ entre les densités d et les masses moléculaires moyennes M des verres de chalcogénures. Pour tous les systèmes à base du même élément du groupe périodique VIA correspond un même couple de paramètres A et B . Ainsi, à partir de la composition d'un verre, nous calculons M et grâce au couple A et B approprié, nous obtenons sa densité. Cette méthode s'applique aussi lorsque le verre contient plusieurs éléments du groupe VIA, il faut alors utiliser le couple de paramètres correspondant à l'élément le plus lourd d'entre eux, de ce groupe. La précision moyenne de cette méthode est de l'ordre de 3%.

2 - 2 - 2) La deuxième méthode s'appuie sur une formule :

$$\frac{100}{d} = \sum_{i=1}^n \frac{P_i}{d_i}$$

où P_i est le pourcentage pondéral du constituant i du verre,

d_i est un coefficient relatif à ce constituant

Nous envisageons deux solutions pour appliquer cette formule :

a) Nous désignons sous le terme constituants des verres, les corps simples à partir desquels ils sont fondus ; les coefficients d_i sont alors les densités des éléments de base. Cette méthode est un peu plus précise que la précédente (de l'ordre de 1 à 2%).

b) Nous considérons le verre déjà formé et sa structure, nous appelons alors constituants du verre, les unités structurales qui constituent son réseau. Les coefficients d_i représentent alors les densités des verres contenant un seul type de ces unités. Par ce moyen, nous pouvons obtenir une précision supérieure à 0,5%. Cette méthode permet en même temps de déterminer les unités structurales.

2 - 3 Indice de réfraction

Nous montrons aussi l'existence de relations simples entre les indices de réfraction des verres et leurs masses moléculaires moyennes.

2 - 4 Relations entre densité et indice de réfraction

A partir de ces relations, celle de Gladstone-Dale et surtout de Lorentz-Lorenz, nous proposons des méthodes permettant de prévoir l'indice de réfraction de verres de chalcogénures, à partir de leur composition.

2 - 5 Microdureté Vickers

Nous montrons aussi qu'il est possible de prévoir la microdureté d'un verre de chalcogénure à partir des microduretés partielles molaires des unités structurales qui constituent son réseau.

L'étude de toutes ces propriétés, nous permet de tirer des conclusions sur la structure des verres de chalcogénures. Ceux-ci sont aussi constitués par une association de polyèdres appelés unités structurales et les liaisons, tant à l'intérieur des polyèdres, qu'entre eux, sont fortement covalentes.

INTRODUCTION

On sait depuis longtemps, qu'il est possible d'obtenir un grand nombre de substances à l'état vitreux ; cependant ce n'est que depuis quelques décennies, que l'on prépare du verre à base de substances non utilisées auparavant. On a fabriqué notamment des verres aux oxydes de métaux lourds et même des verres à base d'éléments lourds ne contenant pas d'oxygène. Dans ce mémoire, nous nous proposons d'exposer les résultats de nos recherches sur ces verres nouveaux.

Dans une première partie, nous rappellerons les principaux stades du développement des recherches sur l'état vitreux et les conditions de formation d'un verre ; nous exposerons ensuite certaines données théoriques, qui ont guidé nos recherches, (un de leurs buts principaux étant la transmission dans l'infrarouge des nouveaux verres élaborés) ; puis nous nous intéresserons aux travaux déjà effectués sur le sujet que nous nous proposons de traiter. Enfin, nous énumérerons les propriétés physiques étudiées, en pariant éventuellement des théories les concernant et en précisant les méthodes expérimentales utilisées pour leur détermination.

Dans une deuxième partie, nous examinerons les verres à base d'oxydes d'éléments lourds, dont nous étudierons quelques propriétés ; nous essaierons aussi de donner certaines précisions sur leur structure.

Dans une troisième partie, nous traiterons des verres sans oxygène : leurs domaines de formation, certaines de leurs propriétés physico-chimiques ; puis à l'aide de ces résultats, nous formulerons quelques hypothèses sur leur structure.

CHAPITRE I

GENERALITES

1 - Rappels sur l'état vitreux et les théories relatives à cet état

Bien que le verre soit un matériau connu depuis la plus haute antiquité, le plus ancien des objets en verre remonterait selon Sir W.M. Flinders Petrie (1) à l'an 7000 avant Jésus-Christ, il a fallu attendre le vingtième siècle pour que des études approfondies soient entreprises, afin d'élargir les notions concernant les substances vitrifiables. Avant cette période, les verres existants étaient formés à partir de silice, quelquefois d'anhydride borique ou phosphorique, auxquels on ajoutait de façon plus ou moins empirique, d'autres oxydes, en vue d'obtenir des verres ayant les propriétés requises.

C'est seulement vers 1920 que débutèrent les premiers travaux d'ordre théoriques sur l'état vitreux : Tamann (2) en donne une définition que l'on peut résumer ainsi : un liquide est susceptible de se solidifier sous forme de verre, s'il possède, au voisinage de sa température de cristallisation, une viscosité assez grande pour empêcher, au cours du refroidissement, l'orientation des molécules et des ions, qui doit précéder l'édification de l'état cristallin.

Ainsi présenté l'état vitreux doit être considéré comme un état métastable : en effet, si par un procédé quelconque, un traitement thermique par exemple, on peut provoquer le réarrangement nécessaire, le verre prend progressivement l'état cristallin : on dit qu'il dévittrifie.

Les travaux de Tamann ont surtout cherché à relier l'aptitude des corps à donner des verres à leurs propriétés physiques : viscosité, pouvoir de cristallisation... D'autres auteurs ont envisagé le problème du point de vue structural ; Goldschmidt (3) introduit la notion de corps "formateur de verre" il cherche à relier le rapport du diamètre oxygène/cation à la capacité d'un oxyde à former un verre. Plus tard Zachariasen (4) établit des règles auxquelles un oxyde A_mO_n doit obéir pour pouvoir vitrifier ; à partir de ces lois Zachariasen classe les oxydes en trois catégories : les oxydes "formateurs" qui peuvent à eux seuls donner un verre, les "intermédiaires" qui ne peuvent vitrifier seuls, mais qui, additionnés à un oxyde formateur, participent avec celui-ci à

l'élaboration du réseau vitreux enfin les "modificateurs" dont le cation ne participe pas à la formation du réseau mais se loge dans les lacunes de ce réseau irrégulier.

Ces trois notions : formateurs, intermédiaires et modificateurs du réseau vitreux ont été reprises et précisées par Stanworth (5), Cole (6), Sun (7) et Heaton (8) ; ils ont proposé différents critères pour la capacité de vitrification des oxydes ; toutefois leurs travaux se sont limités aux seuls oxydes et les appellations de "formateur", "intermédiaire", "modificateur" étaient réservées au cation de l'oxyde en n'attribuant à la présence de l'oxygène qu'un rôle secondaire dans la formation du réseau vitreux.

A. Winter (9) au contraire montre le rôle prépondérant joué par les éléments du groupe 6 du tableau périodique (oxygène, soufre, sélénium, tellure) dans la formation d'un réseau vitreux ; elle constate, que seuls ces éléments peuvent donner un verre simple monoatomique, que, la plupart des corps vitrifiables connus contiennent au moins un élément du groupe 6.

Elle relie cette propriété des éléments du groupe 6, au nombre d'électrons "p" de leur couche électronique externe ; puis, en considérant la structure électronique de tous les éléments pouvant entrer dans des réseaux vitreux, dégage des lois liant cette structure à l'aptitude des corps à donner des verres : si l'on appelle N_p le nombre d'électron "p" et N_a le nombre d'atomes présents dans la structure, pour les éléments du groupe 6 le rapport $N_p/N_a = 4$. Puisque ces éléments peuvent à eux seuls former un verre, il semble que le réseau vitreux se forme le plus aisément quand il y a 4 électrons "p" par atome. L'addition d'autres éléments diminue cette proportion privilégiée et le verre se forme d'autant plus difficilement, que l'écart introduit est plus grand. Le rapport N_p/N_a selon A. Winter ne doit pas être inférieur à 2.

Ces études permettent d'élargir le champ des substances vitrifiables : si les oxydes généralement utilisés pour faire du verre comme (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5), vérifient les lois énoncées par A. Winter, ces lois s'appliquent aussi bien à d'autres corps, particulièrement aux oxydes d'éléments lourds : elle a obtenu à l'état vitreux les oxydes d'Indium, de Thallium (Tl_2O_3), d'Etain (SnO), de Plomb (PbO_2), d'Antimoine (Sb_2O_3), de Bismuth (Bi_2O_3). En remplaçant l'oxygène par le soufre, le sélénium ou le tellure, elle a préparé aussi de nombreux sulfures sélénieux et tellurures d'éléments lourds à l'état vitreux.

Ces résultats appellent toutefois quelques commentaires : les conditions énoncées par A. Winter pour obtenir un verre peuvent être considérées comme nécessaires mais bien souvent, elles s'avèrent être insuffisantes : pour obtenir un verre à partir d'un mélange vérifiant la condition $N_p/N_a > 2$, il faut tenir compte de beaucoup d'autres facteurs plus ou moins connus, qui peuvent empêcher la vitrification.

A notre connaissance, aucun travail n'a été entrepris pour faire la liaison entre les deux théories de la vitrification : celle relative aux propriétés physiques de Tamann (2) (grande viscosité au point de fusion) et celle s'appuyant sur des données structurales par exemple celle de A. Winter (9). En d'autres termes, la structure électronique des corps vitrifiables ($N_p/N_a > 2$) explique-t-elle les propriétés de ces corps (grande viscosité au point de fusion)?

En dépit des quelques restrictions que nous avons précisées, les résultats que nous avons énoncés présentent non seulement un intérêt théorique pour la connaissance de l'état vitreux, mais aussi un intérêt pratique considérable : les verres aux oxydes de métaux lourds et surtout les verres aux sulfures, séléniures et tellures ont une transparence remarquable dans l'infrarouge. Nombre de ces verres sont des semi-conducteurs, certains possèdent l'aptitude de commutation et de mémoire, ce qui permet leur utilisation dans des domaines très variés.

Nous nous sommes intéressé à ces deux catégories de verres, mais avant de décrire les résultats de nos travaux nous rappellerons quelques principes théoriques sur lesquels se sont basées nos recherches puis nous ferons une recapitulation des travaux effectués dans les domaines auxquels nous nous sommes intéressés.

2 - Données théoriques

2 - 1 - Rappels sur la transmission infrarouge

Nos recherches sur les verres à base d'éléments lourds ont eu pour but initial d'obtenir des verres susceptibles de transmettre les radiations infrarouges, plus loin que les verres classiques à base de silice, d'anhydride borique ou d'anhydride phosphorique, lesquels arrêtent de transmettre entre 3 et 5 microns. Pour fixer notre choix sur les meilleurs mélanges à utiliser, nous nous sommes basé sur divers principes que nous allons rappeler.

On sait que l'absorption des radiations infrarouges par les verres dépend essentiellement des fréquences de vibration des groupements d'atomes qui constituent

le réseau ; la fréquence absorbée ν étant proportionnelle à la racine carrée de la constante de force, liée à l'interaction entre atomes ou ions formant les groupements, l'expression de cette fréquence est :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où k est la constante de force liée aux interactions entre atomes ou ions voisins, μ la masse réduite des deux atomes ou ions voisins :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

m_1 et m_2 étant les masses des atomes ou ions en question.

On voit que ν sera d'autant plus faible, c'est à dire que l'absorption se produira à une longueur d'onde d'autant plus élevée que la force de liaison sera plus faible (k petit) et les atomes ou ions plus lourds (m_1 et m_2 grandes).

On discutera d'abord sur cette dernière conclusion pour revenir ensuite sur les moyens d'abaisser la valeur de la constante k .

2 - 1 - 1) Considérations sur la masse des atomes vibrants.

La nécessité de choisir des atomes lourds est confirmée par la formule empirique de Heaton et Moore (10) donnant la fréquence limite ν' de transmission d'un verre :

$$\nu' = A (\mu r^3)^{-\frac{1}{2}}$$

où A est une constante,

μ la masse réduite précédemment définie,

r la distance entre les atomes ou ions vibrants considérés ;

si r_1 et r_2 sont leur rayon respectif :

$$r = r_1 + r_2$$

Dans cette formule, on voit encore que les atomes ou ions vibrants doivent être aussi lourds et aussi gros que possible, pour que la longueur d'onde limite soit élevée.

Dans le cas des verres classiques, les cations formateurs : Si, B, P, sont légers et fortement chargés, la fréquence ν' sera relativement élevée et les verres ne pourront transmettre loin ; si l'on remplace les cations précédents par d'autres plus lourds, on pourra espérer avoir une transmission prolongée au-delà de 3 microns ; c'est ce que l'on obtient déjà avec les verres aux oxydes de métaux lourds. Cependant comme le font remarquer Heaton et Moore (10) la transmission des verres aux oxydes est limitée aussi par le nombre de coordination des cations formateurs de réseau. Selon ces auteurs ceux-ci ne peuvent être entourés que de 3 ou 4 anions oxygène ; il en résulte que la fréquence de vibration fondamentale la plus basse ne saurait être inférieure à 770 cm^{-1} (13 microns), pour des échantillons d'épaisseur très faible (film de verre soufflé) ; lorsque les échantillons sont plus épais (1 à 2 mm), la transmission devient pratiquement nulle à la longueur d'onde correspondant au premier harmonique de la fréquence fondamentale ; la limite inférieure est alors ramenée à 1540 cm^{-1} (7,5 microns). C'est à peu près ce que nous avons constaté, puisque avec de tel verres aux oxydes de métaux lourds, nous sommes allé jusqu'à une longueur d'onde limite de 8 microns, sans jamais réussir à la dépasser.

Afin de prolonger la transmission vers les régions que les oxydes ne peuvent atteindre, c'est-à-dire au-delà de 8 microns, il fallait non seulement remplacer le cation formateur par un autre plus lourd, en jouant sur m_1 et r_1 (voir formule 2 page 5), ce qu'on a fait pour les verres aux oxydes, mais aussi l'anion oxygène par un autre plus gros : soufre, sélénium ou tellure, en augmentant aussi m_2 et r_2 . On obtient ainsi des verres sans oxygène, aux sulfures, séléniures et tellurures d'éléments lourds appelés plus communément verres de chalcogénures ; leur transmission peut dépasser 20 microns.

Naturellement, il faut que les mélanges d'éléments lourds choisis soient susceptibles de vitrifier, ils doivent donc vérifier les lois que nous avons énoncées au début de ce mémoire.

2 - 1 - 2) Considération sur la nature des liaisons chimiques

On parlera ici des conditions à remplir pour avoir une constante de force k , (voir formule page 5), aussi faible que possible.

D'après Pauling (11), l'énergie de liaison $D(A-B)$ entre deux atomes A et B est liée, d'une part aux énergies de liaison $D(A-A)$ et $D(B-B)$ entre deux atomes A et deux atomes B dans des molécules symétriques A-A et B-B, d'autre part aux électronégativités Z_A et Z_B des deux atomes :

$$D(A-B) = \frac{1}{2} \left\{ D(A-A) + D(B-B) \right\} + 23 (Z_A - Z_B)^2$$

le terme correctif en $Z_A - Z_B$ traduit le fait que la liaison A-B n'est pas entièrement covalente et pour rendre l'énergie, donc k , minimale, il suffit que $Z_A \approx Z_B$, c'est-à-dire que les éléments A et B doivent être des éléments vitrifiables formant des liaisons à caractère covalent assez prononcé, c'est le cas, on le verra plus loin, dans les verres de chalcogénures.

Il est commode pour les études qui suivront, d'exprimer quantitativement le caractère ionique de la liaison A-B ; Pauling (11) propose la formule :

$$Q \% = 1 - \exp \left\{ - \frac{1}{4} (Z_A - Z_B)^2 \right\}$$

dans laquelle apparaît aussi la différence $Z_A - Z_B$; ainsi, on pourra raisonner sur Q dont Pauling donne directement les valeurs en fonction de $Z_A - Z_B$ plutôt que sur $D(A-B)$.

Tarte (12) a montré aussi l'importance de la nature des liaisons chimiques sur la transmission des verres aux oxydes : si certaines liaisons entre l'oxygène et les autres atomes sont fortement ioniques, donc non dirigées, elles n'ont pas de fréquence de vibration propre.

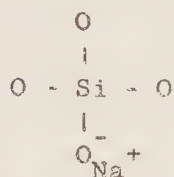
2 - 2 Considérations générales sur la structure des verres

Nos travaux comportant des études sur la structure des verres à base d'éléments lourds, nous rappellerons ici les principes généraux concernant la structure des verres.

Selon Zachariasen (4) et Warren (13) (14) (15) (16) les réseaux vitreux sont constitués par des polyèdres analogues à ceux qui existent dans les cristaux de composition chimique voisine ; ces polyèdres sont liés entre eux par un sommet commun, mais répartis dans l'espace de façon plus désordonnée que dans les cristaux correspondants. Ainsi la silice vitreuse et les verres de silicate sont formés à l'aide d'un squelette de tétraèdres notés $\text{SiO}_{4/2}$, le silicium étant au centre et les oxygènes aux sommets ; ces tétraèdres sont liés entre eux par un atome d'oxygène commun appelé oxygène fixateur.

Dans les lacunes de ce squelette peuvent s'introduire des cations tels que Na^+ , appelés cations modificateurs (voir page 3), qui ne participent pas à la constitution du réseau et dont la charge est équilibrée par celle d'atomes

d'oxygènes dit, non-fixateurs, qui ne servent alors plus de lien avec un autre tétraèdre :



le tétraèdre modifié est alors noté $\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-\text{Na}^+$

Dans la suite de nos travaux nous montrerons que tous les réseaux vitreux simples ou complexes peuvent être décrits par une association de groupements similaires à $\text{SiO}_{4/2}$, $\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-\text{Na}^+$ etc. appelés unités structurales, le nombre d'unités différentes dans un réseau étant d'autant plus important que le mélange vitrifiable contient plus de constituants.

3 - Historique

Nous passerons d'abord en revue les travaux effectués sur les oxydes de métaux lourds, puis nous nous intéresserons aux recherches sur les sulfures, sélénures et tellures.

3 - 1 Verres aux oxydes de métaux lourds

Bien que quelques essais de vitrification aient été tentés avant la dernière guerre par Randall et Rooksby (17) pour des mélanges au trioxyde de bismuth Bi_2O_3 puis Kordes (18) pour des mélanges $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, il semble que ce soit Stanworth (19) en 1952 qui ait étudié systématiquement les verres aux oxydes de métaux lourds, ceci pour étayer les théories* qu'il proposait sur l'aptitude des corps à vitrifier ; il a préparé notamment des verres binaires $\text{BaO} - \text{TeO}_2$, $\text{PbO} - \text{TeO}_2$ et ternaires $\text{TeO}_2 - \text{SeO}_2 - \text{PbO}$. Un peu plus tard James (20) reprend les travaux sur les mélanges précédents auxquels il ajoute d'autres oxydes, spécialement des oxydes d'éléments de transition, il étudie aussi la transmission dans l'infrarouge des verres obtenus. A la même époque Heacon (8) prépare des verres à partir de mélanges $\text{As}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$, $\text{TeO}_2 - \text{PbO}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ entre autres, dont il examine la transparence ; il note l'influence des supports de fusion sur cette transparence et sur la vitrification des mélanges ; enfin

* Ces théories relient les valeurs des électronégativités des cations formateurs : Si, B, As, Sb, etc. à la possibilité pour leurs oxydes de former un verre.

il propose une théorie de la vitrification. Puis Blau (21) prépare des verres transparents dans l'infrarouge à base de $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$; ses résultats seront publiés plus tard (22) et commentés par Kreidl (23). Viennent ensuite les théories de A. Winter (9) dont nous avons déjà parlé, confirmées par de nombreux essais positifs. Puis B.E. King et Duckworth (24) préparent des verres contenant $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$. Heaton et Moore (10) complètent les travaux initiaux de Heaton (8). Hedden et B.W. King (25), (26) étudient le système $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}$, ces verres contenant des éléments légers : Al_2O_3 et R_2O , (oxydes alcalins légers) ; ils réussissent à préparer des quantités assez importantes de ces verres ; leurs travaux seront repris par Yokota et Nakai (27). Avec B.W. King et Kelly (28), on voit apparaître des verres mixtes $\text{K}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$, contenant à la fois des oxydes et des sulfures. Lin (29) (30) reprend certaines des études précédentes, prépare quelques uns des verres déjà connus dont il étudie les propriétés physiques : il propose entre autre une méthode de mesure de l'indice de réfraction dans l'infrarouge, que nous utiliseront dans nos travaux. Les recherches qui suivent n'apportent guère de nouveautés par rapport à ce dont nous avons déjà parlé ; signalons les travaux suivants : R.V. Adams (31) : verres $\text{As}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$, As_2O_3 seul, verres aux tellurites ; D.R. Ulrich (32) : verres $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2$; un brevet Leitz (33) : verres aux arsénites et aux oxydes d'éléments lourds et légers.

3 - 2 Verres aux éléments lourds sans oxygène

Nombre des verres aux oxydes de métaux lourds sont préparés pour leur transparence dans l'infrarouge qu'ils prolongent de 3 - 5 microns pour les verres classiques, jusqu'à 7 - 8 microns sous 1 mm d'épaisseur ; et pour étendre le domaine de transparence vers les régions que les oxydes ne peuvent atteindre, il a fallu songer aux autres composés des éléments du groupe 6 : sulfures, sélénures, tellures, pour obtenir des verres dont le domaine de transparence dépasse 20 microns.

Bien que des verres de ce type aient été signalés très tôt : Schultz - Sellack (34) parle déjà en 1870 du trisulfure d'arsenic vitreux (As_2S_3), le premier de ces verres sans oxygène ayant fait l'objet de certaines recherches, semble être le verre de sélénium pur : dès 1902 Wood (35) et plus tard Meier (36) étudient les propriétés optiques du sélénium amorphe* et par la suite de nombreux auteurs s'y sont intéressés (37) (38). Cependant il a fallu attendre 1950 pour voir d'autres recherches sur les verres de chalcogénures** ; c'est Frerichs (39)

* Cette variété étant préparée par refroidissement rapide du sélénium liquide, il ne peut s'agir que du sélénium vitreux.

** On appelle chalcogénures les sels des éléments du groupe 6 du tableau périodique : sulfures, sélénures, tellures.

qui étudie le trisulfure d'arsenic vitreux déjà cité au début de ce paragraphe, étude qu'il complète un peu plus tard (40) ensuite Glaze (41) met au point une méthode de préparation de ce verre à l'échelle semi-industrielle. Frerichs (40) reprend aussi l'étude du verre de sélénium et prépare à l'état vitreux des sulfures mixtes obtenus à partir de As_2S_3 en ajoutant B_2S_3 , PbS , Sb_2S_3 , Tl_2S_3 . En France Dewulf (42) reprend les travaux de Frerichs et à l'étude du trisulfure As_2S_3 , ajoute celle du pentasulfure As_2S_5 et celle des composés du sélénium et de l'arsenic en proposant une méthode de préparation du pentaséléniure As_2Se_5 .

Vers la même époque, comme nous l'avons déjà signalé, A. Winter (9) obtient à l'état vitreux de nombreux sulfures, séléniures et tellurures. En U.R.S.S. Goryunova et Kolomietz (43)(44)(45) proposent des lois de vitrification des sulfures, séléniures et tellurures de Pb, As, Sb, Bi, Tl. Notons ensuite l'apparition de systèmes ternaires : Dewulf (42) prépare des disulfo-diséléniures d'arsenic vitreux ; Goryunova et Kolomietz (45) étudient la formation du verre dans le système pseudo-binaire As_2S_3 - As_2Se_3 ; Flaschen, Pearson et Northover (46), (47) le système As-S-Se.

A partir de cette époque, les travaux sur les verres de chalcogénures se développent de façon considérable. Il ne saurait être question, pour nous, de rapporter ici tout ce qui a été fait sur la question : les systèmes étudiés, binaires, ternaires ou quaternaires sont trop nombreux et la littérature publiée trop abondante ; les auteurs par contre sont en nombre beaucoup plus restreint ; c'est pourquoi, nous nous contenterons de nommer les principaux chercheurs ayant travaillé sur ce sujet en signalant leurs principales publications.

En U.R.S.S. nous citerons deux chefs de file dans l'étude des verres semi-conducteurs :

- Kolomietz et ses collaborateurs (Goryunova, Pavlov, Shilo, etc.) dont les publications s'échelonnent depuis 1955 jusqu'à nos jours ; une synthèse assez complète de leurs travaux a été publiée en 1964 (48)

- Myuller et Borisova etc. dont un certain nombre de travaux ont été rassemblés dans un ouvrage sur la "chimie de l'état solide" (49).

En Tchécoslovaquie Vasko étudie les verres de chalcogénures, à la fois pour leur transparence dans l'infrarouge et leurs propriétés semi-conductrices ; certains de ses travaux sont effectués en collaboration avec l'équipe de Kolomietz (50).

En Grande-Bretagne, Savage et Nielsen cherchent surtout des verres transparents dans l'infrarouge, dont par divers procédés, ils améliorent la transmission (51), (52), (53), (54).

Aux Etats-Unis d'Amérique comme en U.R.S.S. les études sur les verres de chalcogénures ont pris une très grande importance ; beaucoup de travaux ont été effectués sous le patronage de la Défense Nationale ou des recherches aérospaciales, ce qui leur a donné un certain caractère secret. Parmi les principaux chercheurs citons Frerichs (40) et Glaze (41) déjà signalés, Pearson (55), Jerger (56), (57), Hilton, Jones et Brau (58), (59), (60), (61), (62), Ovschinski (63) (64).

En France, les travaux sont beaucoup plus restreints que dans les pays déjà cités : aux recherches de A. Winter (9) et de Dewulf (42) déjà citées, on peut ajouter les publications de l'auteur de ce mémoire (65), (66).

4 - Propriétés physique étudiées, méthodes expérimentales utilisées

Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'énumérer les propriétés physiques qui ont été examinées, sur les uns ou les autres parmi les verres préparés ; nous donnerons éventuellement quelques précisions sur les théories les concernant ; nous préciserons aussi les méthodes expérimentales qui ont permis leur détermination.

4 - 1 Transmission dans l'infrarouge

Les courbes de transmission dans l'infrarouge ont été obtenues au moyen de deux spectrophomètres Perkin-Elmer :

- entre 0,85 et 2,5 microns avec l'appareil 137 G
- entre 2,5 et 25 microns avec l'appareil 337

Ces deux appareils sont à double faisceau et à enregistrement automatique, ils donnent la transmission à $\pm 1\%$ près.

4 - 2 Densité

La densité des échantillons est mesurée par la méthode classique d'Archimède, au moyen d'une balance de précision à 1 plateau donnant le 1/10 de milligramme ; le liquide d'immersion est du toluène pur (densité 0,86692) ; l'erreur relative sur les mesures est de l'ordre de 0,1% à 0,2%.

4 - 3 Indice de réfraction

Deux méthodes ont été employées :

- mesures faites au goniomètre
- mesure de la transmission des échantillons sous deux épaisseurs.

4 - 3 - 1) Mesures faites au goniomètre

On emploie surtout cet appareil, pour mesurer l'indice de réfraction de verres qui sont transparents dans le visible ; la longueur d'onde choisie est celle de la raie verte d'une lampe à vapeur de mercure ($\lambda = 0,5461 \text{ \AA}$) et comme les indices de ces verres sont assez élevés ($1,9 < n < 2,1$) l'angle au sommet des prismes de mesure a dû être pris voisin de 20° pour éviter la réflexion totale.

Un appareil de ce type modifié* permet de faire des mesures d'indice dans l'infrarouge, les prismes doivent avoir un angle au sommet d'environ 15° . Compte tenu de la qualité des verres étudiés, on peut espérer obtenir les valeurs de l'indice de réfraction avec une erreur absolue $\Delta n = \pm 5.10^{-3}$.

4 - 3 - 2) Mesure de la transmission des échantillons sous deux épaisseurs

Cette méthode a été proposée par Lin (30), à savoir : considérons une lame de verre homogène, d'indice n , d'épaisseur x , traversée par un faisceau de rayons parallèles, sous incidence normale ; l'intensité transmise est reliée à l'intensité incidente par la loi de Beer :

$$I = I_0 (1 - r)^2 \exp(-ax)$$

où I est l'intensité transmise,

I_0 l'intensité incidente,

r les pertes par réflexion,

a le coefficient d'absorption.

Si l'on appelle T la transmission, on a :

$$T = I/I_0$$

D'autre part on sait que les pertes par réflexion sont reliées à l'indice de réfraction n , par la formule de Fresnel :

$$r = \left\{ \frac{n + 1}{n - 1} \right\}^2$$

* Appareil mis au point récemment à l'Institut d'Optique d'Orsay (67).

d'où l'on déduit :

$$n = \frac{1 + \sqrt{r}}{1 - \sqrt{r}} \quad (1)$$

Si l'on mesure les transmissions T_1 et T_2 pour deux épaisseurs x_1 et x_2 on aura respectivement :

$$T_1 = (1 - r)^2 \exp(-ax_1)$$

$$T_2 = (1 - r)^2 \exp(-ax_2)$$

d'où l'on tire :

$$a = \frac{\text{Log } T_1 - \text{Log } T_2}{x_2 - x_1}$$

$$r = 1 - \exp \left\{ \frac{x_2 \text{Log } T_1 - x_1 \text{Log } T_2}{2 (x_2 - x_1)} \right\} \quad (2)$$

A partir de la formule (2) on calcule r , puis par la formule (1) on en déduit n . La précision de cette méthode est de l'ordre de $\frac{\Delta n}{n} < 5\%$, elle permet surtout de savoir comment varie l'indice de réfraction, lorsqu'on étudie une série de verre, car les valeurs absolues obtenues sont en général trop faibles comme on le verra par la suite.

4 - 4 Relations entre la densité et l'indice de réfraction :

Relation de Gladstone-Dale, Réfraction moléculaire.

Ces propriétés se déduisent des précédentes et permettent d'obtenir des indications sur la structure des verres étudiés, notamment de montrer pour ces verres, l'exactitude des hypothèses de Zachariasen et Warren (voir § 2 - 2). Nous donnons ici quelques considérations théoriques sur ces relations (n, d).

La notion d'invariant de réfraction introduite par Gladstone et précisée plus tard par Lorentz et Lorenz suppose qu'il existe une relation de proportionnalité entre la densité de certaines substances et une certaine fonction de leur indice de réfraction ; deux relations ont été proposées.

4 - 4 - 1) Relation de Gladstone-Dale

Gladstone et Dale (68) ont proposé la relation empirique suivante :

$$\frac{n - 1}{d} = C^{te}$$

D'après Müller (69), cette relation a un fondement théorique dans le cas des verres. En tenant compte des principes généraux sur la structure (voir § 2 - 2), cet auteur montre que l'expression

$$\frac{n - 1}{d}$$

peut être obtenue par une somme de termes indépendants, chacun des termes étant relatif à une des unités structurales qui forment le réseau :

soient N_i le nombre d'unités structurales de type i dans 1 cm^3 de verre,

N_{oi} le nombre d'unités structurales de type i dans 1 cm^3 de verre formé de ces seules unités (par exemple $N_{\text{SiO}_{4/2}}$ dans la silice vitreuse),

M_i la masse moléculaire de cette unité structurale,

n et d l'indice de réfraction et la densité du verre considéré,

n_{oi} et d_{oi} l'indice de réfraction et la densité de l'unité structurale de type i (du verre contenant ce seul type d'unités) .

Müller montre que :

$$n - 1 = \sum \frac{n_{oi} - 1}{N_{oi}} N_i = \sum \partial_i N_i$$

le terme ∂_i exprimant le ralentissement, dans la propagation de la lumière, dû à l'unité structurale de type i . Si l'on multiplie le deuxième membre de l'équation, haut et bas, par M_i , on a :

$$N_{oi} M_i = d_{oi}$$

$$N_i M_i = d P_i$$

P_i étant la fraction pondérale en unité structurale de type i , dans le verre ; il vient alors :

$$n - 1 = d \cdot \sum \frac{n_{oi} - 1}{d_{oi}} P_i = d \cdot \sum \partial_{gi} P_i$$

ou

$$\frac{n - 1}{d} = \sum \frac{n_{oi} - 1}{d_{oi}} P_i = \sum \delta_{gi} P_i$$

δ_{gi} étant le ralentissement spécifique dû à l'unité structurale de type i.

Dans certains cas, il est commode d'introduire la fraction molaire (X_i) en unités structurales de type i, il vient :

$$\frac{n - 1}{d} = \frac{\sum \frac{n_{oi} - 1}{d_{oi}} (X_i) M_i}{\sum (X_i) M_i} = \frac{\sum \delta_{gi} (X_i) M_i}{\sum (X_i) M_i}$$

Nous utiliserons cette relation sous l'une ou l'autre forme pour prévoir l'indice de réfraction de quelques verres aux oxydes de métaux lourds, ainsi que ceux de certains verres de chalcogénures.

4 - 4 - 2) Relation de Lorentz-Lorenz.

Pour améliorer la précision fournie par la relation de Gladstone-Dale, Lorentz et Lorenz (70) (71) ont proposé une autre relation entre la densité et l'indice de réfraction de certaines substances :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = C^{\text{te}}$$

à partir de cette relation, on définit la réfraction moléculaire R_L de ces substances :

$$R_L = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

où M est leur masse moléculaire.

Dans le cas des verres, on ne peut parler de molécules au sens strict, puisque l'état vitreux est constitué par un réseau désordonné, dans lequel les distances intermoléculaires et les angles accusent des variations, où de plus, la stoechiométrie n'est pas forcément maintenue. On définit alors une masse moléculaire fictive de la façon suivante : considérons un verre formé de p

constituants ; soit X_i , le pourcentage atomique du constituant i , M_i , sa masse atomique ; on appellera masse moléculaire du verre, la quantité :

$$M = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^p X_i M_i$$

en utilisant cette valeur de M , on calculera la réfraction moléculaire d'un certain nombre de verres. On utilisera aussi cette relation pour prévoir l'indice de réfraction de verres de chalcogénures.

4 - 5 - Microdureté Vickers

Cette propriété donne des renseignements sur certaines caractéristiques proches de la structure de la couche superficielle des verres (72). Pour l'obtenir, on presse une pyramide de diamant à base carrée, contre la surface polie de l'échantillon, pendant un certain temps (pour nos expériences 10 secondes) et sous une charge donnée P . On mesure alors la longueur de la diagonale de l'empreinte, et, à partir de cette longueur, on déduit la microdureté Vickers H_v en kg/mm^2 au moyen de la formule :

$$H_v = 1854 \frac{P}{d^2}$$

où P est la charge exprimée en grammes et d la longueur de la diagonale en microns.

CHAPITRE II

LES VERRES AUX OXYDES DE METAUX LOURDS

Notre but initial était d'obtenir des verres transmettant dans l'infrarouge. Des considérations théoriques ont montré plusieurs possibilités pour arriver à ce résultat ; la première consiste à remplacer les cations formateurs usuels : Si, B, P, par d'autres plus lourds en conservant toujours l'anion oxygène ; c'est ce que nous avons fait en préparant des verres à base d'oxydes de métaux lourds.

Tous les mélanges étudiés ont été préparés à partir de trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 ou d'anhydride arsénieux As_2O_3 , auxquels on a ajouté d'autres oxydes d'éléments lourds : Tl_2O_3 , PbO , Bi_2O_3 , Rb_2O , Cs_2O , ces deux derniers sous forme de carbonates Rb_2CO_3 et Cs_2CO_3 ; nous désignerons tous ces oxydes par le symbole M_xO_y . Dans certains cas, que nous préciserons plus loin, nous avons ajouté aussi GeO_2 .

Nous avons ainsi préparé des mélanges binaires : $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$, $\text{As}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$, $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{As}_2\text{O}_3$.
et des mélanges ternaires : $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y - \text{GeO}_2$, $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y - \text{As}_2\text{O}_3$.

Après avoir décrit la méthode de préparation des échantillons et un problème qui s'y rapporte : le choix des supports de fusion, nous parlerons des compositions essayées puis nous étudierons certaines propriétés physiques des verres obtenus, enfin nous essaierons de tirer quelques conclusions sur la structure de ces verres.

1 - Obtention des verres

1 - 1 Méthode de préparation

Pour la fusion des mélanges, on place un creuset de contenance environ 6 cm^3 dans un four électrique vertical porté à la température de fusion désirée (de 750°C à 1450°C suivant les cas) on remplit le creuset du mélange vitrifiable que l'on couvre si la fonte contient des produits volatils

(p.e; As_2O_3 sublime à 193°C). Pour faciliter les essais, on laisse la fusion se faire pendant un temps court (5 à 15 minutes) puis on coule le verre dans un moule sur une plaque de métal chaude et on le recuit grossièrement.

Le fait de réduire le temps des fusions au minimum et de couvrir les creusets ne fait que réduire un peu l'évaporation des constituants, or celle-ci n'est pas négligeable*, ce qui entraîne plusieurs conséquences :

- la composition finale des verres est peut-être assez différente de celle des mélanges à partir desquels on les obtient**.

- la réduction du temps de fusion entraîne pour le verre une homogénéité assez médiocre : on voit à l'intérieur des "sirops" et parfois des bulles ou des particules infondues.

- La reproductibilité des échantillons n'est pas toujours bonne, en dépit des précautions prises.

La quantité de matière fondue (de 10 à 30 grammes) a permis l'obtention de quelques cm^3 de verre dont on a tiré des plaquettes rectangulaires de 3 à 4 cm^2 de surface et de 4 à 5 mm d'épaisseur, que l'on a poli parallèlement sur les deux faces principales pour étudier leurs propriétés optiques.

1 - 2 Choix des supports de fusion

Les fusions sont faites principalement dans des creusets d'alumine frittée, le choix de ces creusets a été motivé par les raisons suivantes : les verres à base d'éléments lourds ne peuvent être préparés dans des creusets de platine comme certains verres d'optique, les mélanges fondus attaquant ce métal jusqu'à sa détérioration. La plupart de nos fontes attaquent aussi les réfractaires courants, le ou les matériaux qui les constituent, s'incorporent en plus ou moins grande quantité aux mélanges liquides, entraînant une contamination de ceux-ci. Ce phénomène peut ensuite jouer un rôle lors

* pour une fonte de faible volume, comme c'est le cas dans nos expériences, la quantité de matière évaporée peut atteindre 30 % du poids du mélange fondu.

** Heaton et Moore (10) citent le cas de mélanges binaires As_2O_3 - PbO : quel que soit le rapport molaire des constituants dans les mélanges, ce rapport tend vers 1/1 dans les verres.

de la coulée, car le produit additionnel facilite parfois la formation du verre; c'est ce qui se passe lorsqu'on effectue la fusion dans un creuset de silice : on obtient souvent du verre uniquement grâce aux traces de silice qui se sont mélangées au liquide, or, les traces de silice, même dans un bon verre, coupent la transmission dans l'infrarouge (fig.1.a). Les verres préparés dans l'alumine, par contre, peuvent transmettre jusqu'au voisinage de 7-8 microns* (fig. 1.b).

On a songé à utiliser d'autres réfractaires (73) mais les essais effectués n'ont guère été concluants : dans la zircone, la magnésie, le spinelle ou l'oxyde de béryllium, on n'obtient pas de verres ou ceux-ci sont de mauvaise qualité ; dans les réfractaires silico-alumineux, les liquides sont contaminés par la silice; le verre se forme, mais son échelle de transmission est réduite.

Seule l'alumine a donné des résultats satisfaisants : si les creusets sont attaqués, l'alumine qui se mélange au liquide ne provoque pas de réduction sensible de leur bande de transmission. Par ailleurs, la résistance aux chocs thermiques de l'alumine pour des petits creusets est relativement bonne.

2 - Compositions étudiées

Dans les systèmes binaires ou ternaires à base d'oxydes d'éléments lourds, nous n'avons déterminé aucun des domaines de formation des verres, puisque seule comptait pour nous, la largeur de leur bande de transmission. C'est ainsi que pour un système tel que $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3$, la limite supérieure de transmission des verres ayant tendance à décroître, quand la quantité de Tl_2O_3 augmente, nous n'avons pas cherché à préparer des verres plus riches en Tl_2O_3 , que celui pour lequel le rapport des pourcentages pondéraux $\text{Sb}_2\text{O}_3 / \text{Tl}_2\text{O}_3$ est de 9/4 soit 2,25.

Nous nous contenterons de présenter plus en détail les systèmes déjà

* D'autres auteurs ont fait des constatations similaires : Heaton et Moore (10), en préparant des verres à forte teneur en oxyde de plomb dans des creusets en silice ou en "pyrex", ont observé, sur les courbes de transmission la présence de bandes d'absorption dues à SiO_2 et B_2O_3 ; en préparant ces mêmes verres dans l'alumine, ils éliminent les bandes en question.

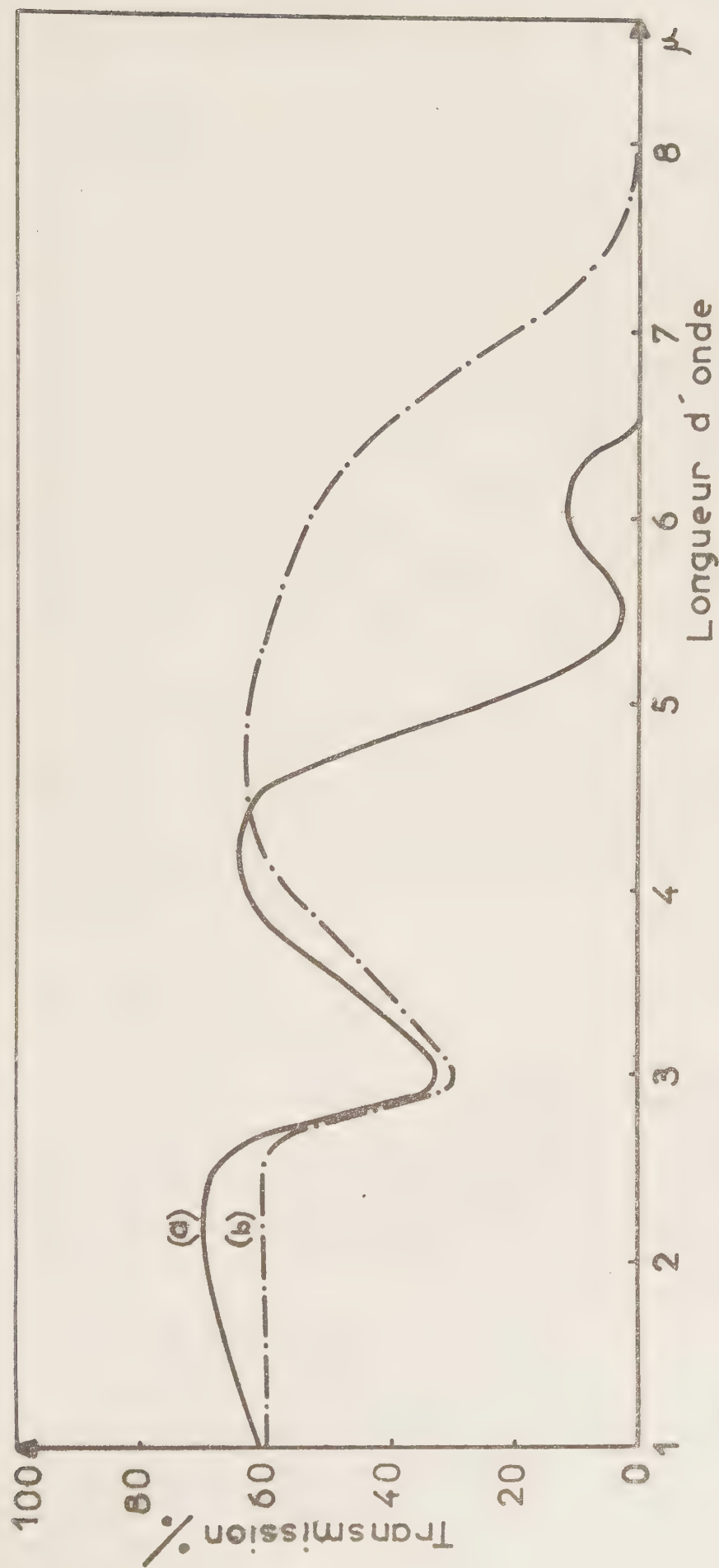


Fig-1 Courbes de transmission du verre $\begin{matrix} 90 \text{ Sb}_2\text{O}_3 \\ 10 \text{ Ti}_2\text{O}_3 \end{matrix}$
épaisseur : 1mm.

a - Fusion dans la silice.

b - Fusion dans l'alumine frittée.

énumérés au début de ce chapitre (voir page), nous préciserons les compositions qui ont donné des verres et nous comparerons éventuellement nos résultats à ceux d'autres auteurs.

2 - 1 Mélanges binaires

2 - 1 - 1) Mélange Sb_2O_3 - M_xO_y

a) Système Sb_2O_3 - PbO

Des verres ont été obtenus avec les compositions indiquées dans le tableau 1, c'est-à-dire pour des rapports molaires $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}$ variant entre 6,9/1 et 2,3/1. Pour des rapports inférieurs 1,5/1 à 0,9/1 on n'obtient qu'une matrice vitreuse contenant des cristaux. Ces résultats concordent assez bien avec ceux de Heaton et Moore (10) : ils obtiennent des verres pour des rapports molaires variant entre 9/1 et 1/1 ; pour notre part, nous ne sommes pas allé jusqu'à 1/1 parce que nous opérons à des températures (1200° à 1300°C) supérieures à celles utilisées par Heaton et Moore (800°).

b) Système Sb_2O_3 - Tl_2O_3

Des verres ont été obtenus pour des mélanges de rapport molaire variant entre 14/1 et 3,5/1, les compositions sont données dans le tableau 2. Les températures de fusion de l'ordre de 1400° provoquent une évaporation importante des constituants et la composition finale des verres n'est pas très bien déterminée.

c) Système Sb_2O_3 - Rb_2O

Sb_2O_3 - Cs_2O

Deux verres ont été préparés à l'oxyde de rubidium dans les rapports molaires 11,9/1 et 7,2/1 (tableau 3). Pour les verres à l'oxyde de césium, quatre compositions ont été essayées (tableau 5) : les rapports molaires varient entre 10,3/1 et 1,7/1 les deux dernières compositions donnent des verres hygroscopiques, attaqués par les agents atmosphériques.

d) Système Sb_2O_3 - Bi_2O_3

De toutes les compositions essayées dans ce système, aucune n'a donné de verre dans les conditions de préparation décrites au début. Diverses hypothèses ont été émises pour expliquer ces échecs ; celle qui semble la plus vraisemblable serait, qu'aux températures où nous opérons, il y a décomposition

Tableau 1 . Compositions des melanges fondus dans le systeme binaire $Sb_2O_3 \cdot PbO$

Proportions pondérales		Rapports molaires	Résultats des fusions Commentaires
Sb_2O_3	PbO	Sb_2O_3 / PbO	
9	1	6,9/1	verre
6	1	4,6/1	"
9	3	2,3/1	"
6	3	1,5/1	matrice vitreuse contenant des cristaux
6	4	1,1/1	"
6	5	0,9/1	"

Tableau 2 . Compositions des melanges fondus dans le systeme binaire $Sb_2O_3 \cdot Te_2O_3$

Proportions pondérales		Rapports molaires	Résultats des fusions Commentaires
Sb_2O_3	Te_2O_3	Sb_2O_3 / Te_2O_3	
9	1	14/1	verre
9	2	7/1	"
9	3	4,7/1	"
9	4	3,5/1	"

Tableau 3 . Compositions des melanges fondus dans les systemes binaires $Sb_2O_3 \left\{ \begin{matrix} Rb_2O \\ Cs_2O \end{matrix} \right.$

Proportions pondérales			Rapports molaires	Résultats des fusions Commentaires
Sb_2O_3	Rb_2O	Cs_2O	$Sb_2O_3 / \begin{matrix} Rb_2O \\ Cs_2O \end{matrix}$	
9	0,5		11,9/1	verre
9	0,8		7,2/1	"
9		0,9	10,3/1	"
9		1,7	5/1	"
9		3,5	2,5/1	verre hygroscopique
6		3,5	1,7/1	"

de l'un ou des deux oxydes avec dégagement d'oxygène, il n'en resterait plus assez pour qu'un réseau vitreux puisse se former et l'aspect grisâtre des produits de fusion serait dû à la présence de métal libre à l'intérieur.

2 - 1 - 2) Mélanges Sb_2O_3 - As_2O_3

Ces mélanges donnent du verre quelles que soient les proportions en l'un ou l'autre des oxydes et c'est assez normal puisque ceux-ci sont considérés comme des formateurs de verre. Dans le tableau 4 on voit les compositions essayées ; les rapports molaires $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_3$ varient entre 6,1/1 et 0,3/1. Parmi les verres obtenus, certains sont hygroscopiques. Leur altérabilité semble d'autant plus importante que la teneur en As_2O_3 des verres est plus grande. Pour les derniers verres très riches en As_2O_3 (rapports molaires 0,5/1 et 0,3/1) l'attaque de surface se produit toujours au bout de quelques jours si on laisse les échantillons à l'air libre. Pour les autres échantillons, l'attaque ne se produit que si la méthode de fusion amène une évaporation moindre de As_2O_3^* .

2 - 1 - 3) Mélanges As_2O_3 - PbO

Les compositions essayées sont indiquées dans le tableau 5. Le rapport molaire $\text{As}_2\text{O}_3/\text{PbO}$ varie entre 5,65/1 et 0,75/1^{**}. Elles ont presque toutes donné de bons verres jaunes ; seuls quelques exemplaires du dernier échantillon 0,75/1 ne sont pas de bonne qualité : certains renferment des particules infondues, un autre est un peu opalescent.

2 - 2 Mélanges ternaires

2 - 2 - 1) Mélanges Sb_2O_3 - M_xO_y - GeO_2

Pour étudier l'influence du dioxyde de germanium^{***} sur la formation et sur certaines propriétés de quelques verres à base d'oxydes d'éléments lourds, nous avons préparé des mélanges ternaires en ajoutant du dioxyde de germanium à certains des mélanges binaires vus au paragraphe précédent.

* On note l'influence de la température de fusion. Le mélange de rapport molaire 0,7/1 fondu à 750° donne des échantillons hygroscopiques ; le même mélange fondu à 1000° donne des échantillons qui ne le sont plus, parce qu'à cette température une grande quantité de As_2O_3 s'est évaporée. De même, on constate qu'un mélange fondu dans un creuset couvert donne un verre hygroscopique tandis que le même mélange fondu dans un creuset sans couvercle donne un verre qui ne l'est plus : là encore, la présence du couvercle empêche un départ trop important de As_2O_3 .

** Nos résultats confirment ceux de Heaton et Moore (10) les compositions de nos verres sont bien situées dans le domaine de formation proposé par ces auteurs (entre 9/1 et 1/3).

*** Nous avons choisi cet oxyde afin d'améliorer les propriétés mécaniques des verres binaires.

Tableau 4 - Compositions des mélanges fondus dans le système binaire $Sb_2O_3 - As_2O_3$

Pourcentages pondéraux		Rapports molaires	Conditions de fusion	Résultats des fusions
Sb_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3/As_2O_3	température, temps, etc..	Commentaires
90	10	6,1/1	1000°C - 12 mn	verre
82	18	3,1/1	1000°C - 10 mn	verre
69	31	1,5/1	1000°C - 10 mn	verre
64	36	1,2/1	1000°C - 10 mn	verre
			1000°C - 5 mn	verre
			1000°C - 10 mn creuset couvert	verre hygroscopique
60	40	1/1	1000°C - 10 mn	verre
			1000°C - 10 mn creuset couvert	verre légèrement hygroscopique
50	50	0,7/1	1000°C - 10 mn	verre
			750°C - 10 mn	verre hygroscopique
40	60	0,5/1	750°C - 10 mn	verre hygroscopique
31	69	0,3/1	750°C - 10 mn	verre hygroscopique

Tableau 5 - Compositions des mélanges fondus dans le système binaire $As_2O_3 - PbO$

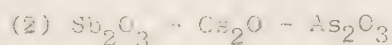
Proportions pondérales		Rapports molaires	Conditions de fusion	Résultats des fusions
As_2O_3	PbO	As_2O_3/PbO	températures, temps	Commentaires
9	2	5,65/1	températures variant entre 800 et 1000°C temps environ 10 mn.	verres
9	4	2,8/1		"
9	6	1,9/1		"
9	9	1,13/1		verre moyen
6	9	0,75/1		verre un peu opale

Dans le tableau 6 on indique les différentes compositions essayées et on cite les mélanges binaires à partir desquels elles ont été préparées.

On constate que le dioxyde de germanium facilite la formation du verre : un mélange, qui ne vitrifie pas dans certaines conditions, forme un verre dans les mêmes conditions si on lui ajoute du dioxyde de germanium. C'est le cas des mélanges Sb_2O_3 - PbO riches en oxyde de plomb ($6 \text{ Sb}_2\text{O}_3$ - 5 PbO) : fondus à température moyenne (950°) ils donnent un liquide qui dévitrifie au refroidissement. A plus haute température (1300°), on obtient lors de la coulée une matrice vitreuse contenant beaucoup de cristaux. Si dans ce mélange binaire, on remplace une partie de l'oxyde d'antimoine par du dioxyde de germanium (mélange 4'), on obtient un bon verre en fondant à 950° . Le phénomène est encore plus marqué avec les mélanges binaires Sb_2O_3 - Bi_2O_3 : nous n'avons jamais pu obtenir de verre à partir de tels mélanges ; l'addition de dioxyde de germanium permet l'obtention du verre.

2 - 2 - 2) Mélanges Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3

A partir d'un verre de chacun des systèmes binaires Sb_2O_3 - M_xO_y , déjà étudiés, nous avons préparé des mélanges ternaires en ajoutant des quantités croissantes d'anhydride arsénieux. Quatre séries de mélanges ont été envisagées :



Les compositions essayées, indiquées au tableau 7, ont toutes donné des verres. Dans le diagramme ternaire Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3 , elles sont situées sur des droites joignant le sommet As_2O_3 du triangle aux points de la ligne binaire Sb_2O_3 - M_xO_y représentant les compositions des verres de départ, sans As_2O_3 (fig. 2). Autrement dit, le rapport entre les proportions en Sb_2O_3 et M_xO_y ($\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{M}_x\text{O}_y$), reste constant pour chaque série de verres.

Comme dans les mélanges binaires Sb_2O_3 - As_2O_3 , les verres de ces systèmes les plus riches en As_2O_3 sont souvent hygroscopiques.

Fig. 2 Compositions
des mélanges fondus
dans les systèmes ternaires
 Sb_2O_3 MxOy As_2O_3

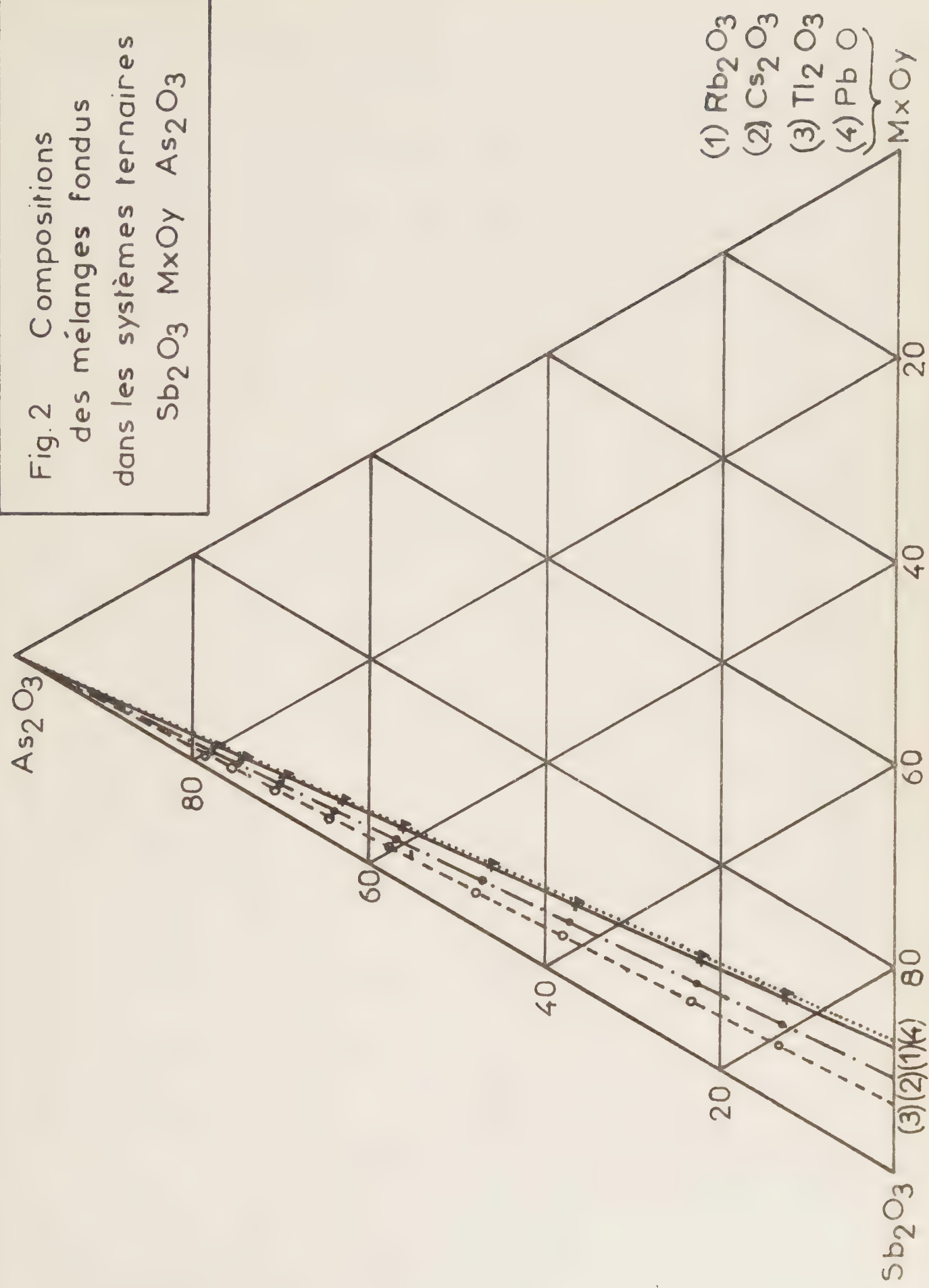


Tableau 6 - Comparaison entre les résultats des fusées
avec et sans l'ajout de la composition (Géol.)

Mélanges fusées			Mélanges Géologiques			
Composition chimique		Résultats des fusées	Proportions Géologiques			Résultats des géol.
SiO_2	Al_2O_3	Composition	SiO_2	Al_2O_3	GeO_2	Composition
1	1	...	1	1	1	...
2	1	...	2	1	1	...
3	3	...	3	1	1	...
4	5	...	4	1	1	...
SiO_2		Composition	Al_2O_3			Composition
1	1		1	1	1	
2	2		2	1	1	
3	3		3	1	1	
SiO_2		Composition	Al_2O_3			Composition
1	1		1	1	1	
2	2		2	1	1	
3	3		3	1	1	
SiO_2		Composition	Al_2O_3			Composition
1	1		1	1	1	
2	2		2	1	1	
3	3		3	1	1	
SiO_2		Composition	Al_2O_3			Composition
1	1		1	1	1	
2	2		2	1	1	
3	3		3	1	1	
SiO_2		Composition	Al_2O_3			Composition
1	1		1	1	1	
2	2		2	1	1	
3	3		3	1	1	
SiO_2		Composition	Al_2O_3			Composition
1	1		1	1	1	
2	2		2	1	1	
3	3		3	1	1	
SiO_2		Composition	Al_2O_3			Composition
1	1		1	1	1	
2	2		2	1	1	
3	3		3	1	1	
SiO_2		Composition	Al_2O_3			Composition
1	1		1	1	1	
2	2		2	1	1	
3	3		3	1	1	

Tableau 7 - Composition des mélanges poudus dans les systèmes $Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3$

Système (1) M_xO_y Rb_2O mélange binaire de départ : $9Sb_2O_3 - 1Rb_2CO_3$						Système (2) M_xO_y : Co_2O mélange binaire de départ : $9Sb_2O_3 - 1Co_2CO_3$					
Proportions pondérales			Pourcentages moléculaires			Proportions Pondérales			Pourcentages moléculaires		
Sb_2O_3	Rb_2CO_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Rb_2O	As_2O_3	Sb_2O_3	Co_2CO_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Co_2O	As_2O_3
9	1	1	76,67	10,67	12,66	9	1	1	79,03	7,93	13,04
9	2	2	68,21	9,49	22,30	9	1	2	70,07	7,03	22,90
9	4	4	55,78	7,76	36,46	9	1	4	57,01	5,72	37,27
9	6	6	47,17	6,56	46,26	9	1	6	48,06	4,82	47,12
9	9	9	38,29	5,33	56,38	9	1	9	38,37	3,90	57,23
9	12	12	32,25	4,49	63,26	9	1	12	32,66	3,28	64,06
9	16	16	26,64	3,71	69,66	9	1	16	26,92	2,70	70,38
9	20	20	22,69	3,16	74,16	9	1	20	22,89	2,30	74,81
9	24	24	19,76	2,75	77,49	9	1	24	19,91	2,00	78,09

Système (3) M_xO_y : Tl_2O_3 mélange binaire de départ : $9Sb_2O_3 - 1Tl_2O_3$						Système (4) M_xO_y : PbO mélange binaire de départ : $9Sb_2O_3 - 1PbO$					
Proportions pondérales			Pourcentages moléculaires			Proportions pondérales			Pourcentages moléculaires		
Sb_2O_3	Tl_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Tl_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	PbO	As_2O_3	Sb_2O_3	PbO	As_2O_3
9	1	1	80,89	5,76	13,35	9	1	1	76,30	11,11	12,59
9	2	2	71,53	5,09	23,38	9	1	2	67,91	9,89	22,20
9	4	4	57,97	4,13	37,90	9	1	4	55,58	8,09	36,33
9	6	6	48,74	3,47	47,79	9	1	6	47,03	6,85	46,12
9	9	9	39,31	2,80	57,89	9	1	9	38,20	5,56	56,24
9	12	12	32,98	2,34	64,68	9	1	12	32,19	4,69	63,12
9	16	16	27,13	1,93	70,94	9	1	16	26,59	3,87	69,54
9	20	20	23,04	1,64	75,32	9	1	20	22,65	3,30	74,05
9	24	24	20,03	1,42	78,55	9	1	24	19,73	2,87	77,40

3 - Propriétés physiques

3 - 1 Transmission dans l'infrarouge

Comme nous l'avons précisé dans la partie théorique (voir p. 6), ces verres transmettent un peu plus loin que les verres classiques : jusqu'à 7 - 8 microns au maximum sous 1 mm d'épaisseur. Nous allons passer en revue leur transmission.

3 - 1 - 1) Verres binaires

a) Verres $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$
 $- \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbO}, \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3$

Les courbes de transmission des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ sont données sur la fig. 3. C'est le verre à plus faible teneur en oxyde de plomb, qui transmet le plus loin (vers la limite extrême de 7-7,5 microns) et il semble que la limite de transmission descende vers les longueurs d'onde plus basses, quand la quantité d'oxyde de plomb augmente.

Les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3$ transmettent mieux que les précédents puisque sous 1 mm d'épaisseur, la transmission de l'un de ces verres ne devient nulle qu'à environ 8 microns (fig. 4). Lorsque la quantité de Tl_2O_3 augmente, on observe à la fois une augmentation du pourcentage de lumière et un léger déplacement du seuil d'absorption vers les basses longueurs d'onde. Pour ces verres comme pour les précédents aussi, le remplacement de cations antimoine par d'autres plus lourds Tl ou Pb ne permet pas aux verres de transmettre plus loin (voir ch. 1 §2-1) car dans les deux cas, c'est la nature des liaisons qui joue le rôle prépondérant. Les électronégativités des éléments qui nous intéressent sont :

$$Z_{\text{O}} = 3,5 \quad Z_{\text{Sb}} = 1,9 \quad Z_{\text{Pb}} = 1,8 \quad Z_{\text{Tl}} = 1,8$$

on en déduit que les liaisons $\text{Pb}.. \text{O}$ et $\text{Tl}.. \text{O}$ sont à 51 % ioniques. Pour ces deux éléments lourds, les liaisons avec l'oxygène sont suffisamment ioniques (plus de 50 %) pour qu'elles n'introduisent pas de fréquences de vibration propres. L'absorption des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ ou $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3$ est alors commandée uniquement par les fréquences de vibration de la liaison formatrice $\text{Sb}-\text{O}$ et l'addition supplémentaire d'oxyde de plomb ou de thallium a tendance à augmenter la valeur de la constante de force k (voir ch. 1 §2-1-2) ce qui provoque un recul vers les basses longueurs d'onde, des fréquences de vibration de la liaison $\text{Sb}-\text{O}$.

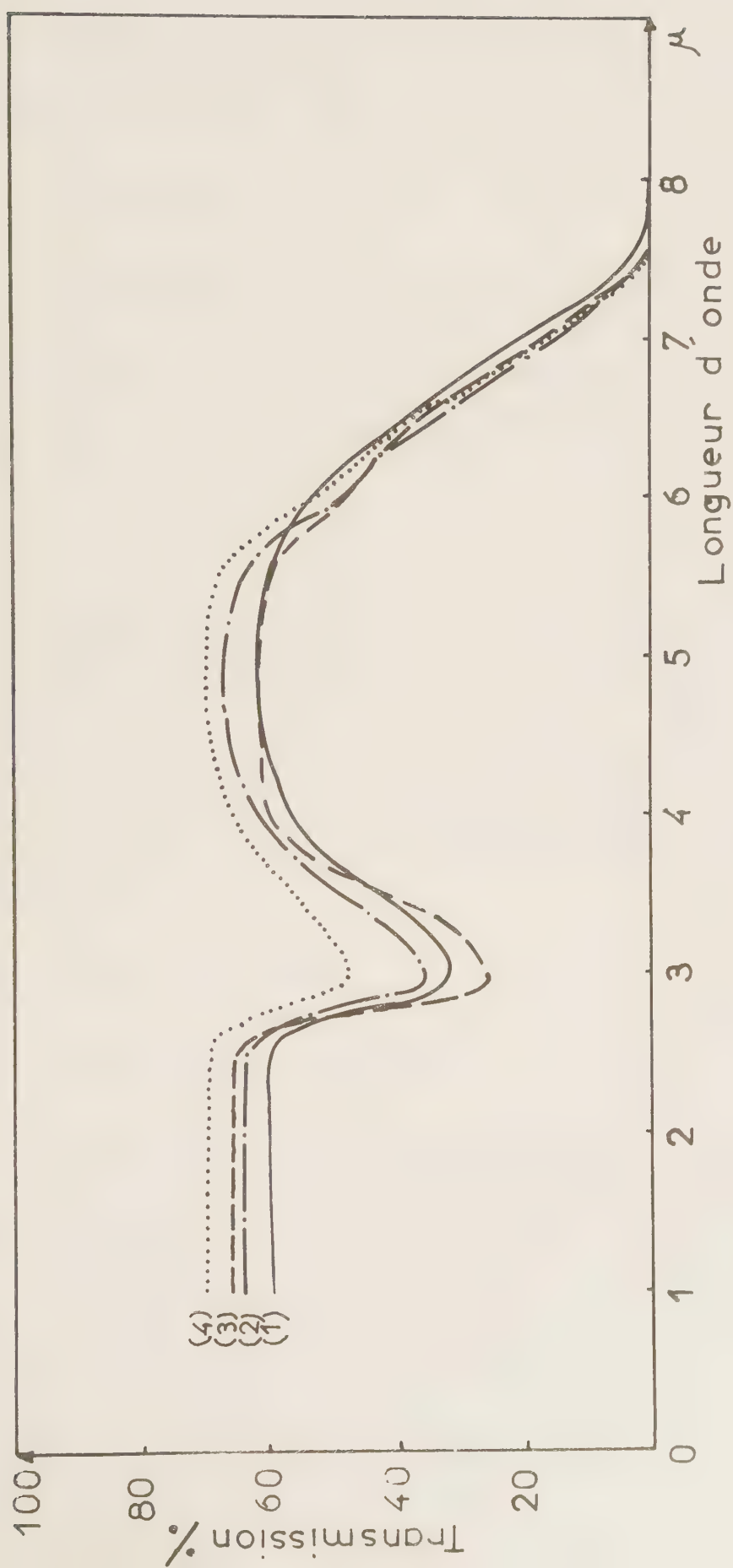
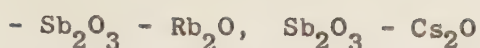
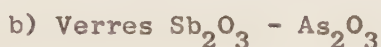


Fig. 4 - Courbes de transmission des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3$
 épaisseur : 1 mm.

	(1)	(2)	(3)	(4)
% Poids	90	82	75	69
Sb_2O_3	10	"	"	"
Tl_2O_3	18	25	31	"



Ces verres semblent transmettre moins loin que les précédents : jusque vers 7 microns (fig. 5). Les électronégativités de Rb et Cs sont respectivement de 0,8 et 0,7 et de ce fait, les liaisons Rb..O et Cs..O sont à 84 % et 86 % ioniques, elles n'ont donc pas de fréquence propre de vibration et l'addition des oxydes Rb_2O et Cs_2O à Sb_2O_3 a tendance à augmenter la constante de force k.

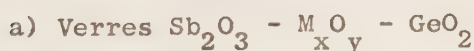


La transmission des verres de ce système devient nulle entre 7 et 7,8 microns (fig. 6) la limite de transmission semble descendre vers les basses longueurs d'onde, quand la quantité d'anhydride arsénieux augmente : le remplacement de cations Sb par des cations As plus légers entraîne pour les verres une fréquence limite d'absorption plus grande (voir ch. I § 2-1-1).



Les verres obtenus transmettent moins loin que les verres à base de Sb_2O_3 , le cation formateur As a en effet un rayon moindre que Sb. Les courbes de transmission (fig. 7) montrent que la limite de transmission a tendance à descendre vers des longueurs d'onde plus courtes, quand la quantité de PbO augmente, cette limite supérieure, où la transmission devient nulle, varie entre 6,5 et 7 microns. Ici encore le remplacement d'un cation As par un autre plus lourd n'est pas le seul facteur qui intervienne dans la position du seuil d'absorption des verres.

2 - 1 - 2) Verres ternaires



Si l'on ajoute aux mélanges binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{M}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}$ étudiés auparavant, du dioxyde de germanium, la transmission infrarouge des verres ternaires obtenus est modifiée : des échantillons dont l'épaisseur est supérieure à 1,5 mm transmettent moins loin que les verres binaires correspondants (fig. 8 - 1) ; pour les échantillons plus minces (≈ 1 mm), la limite extrême de transmission n'est pas nécessairement modifiée par rapport à celle des verres binaires, mais la chute du pourcentage de lumière transmise est plus rapide entre 5 et 8 microns (fig. 8 - 2). Le remplacement d'une partie des atomes d'antimoine par des atomes de germanium plus légers entraîne bien une augmentation de la fréquence limite de transmission des verres.

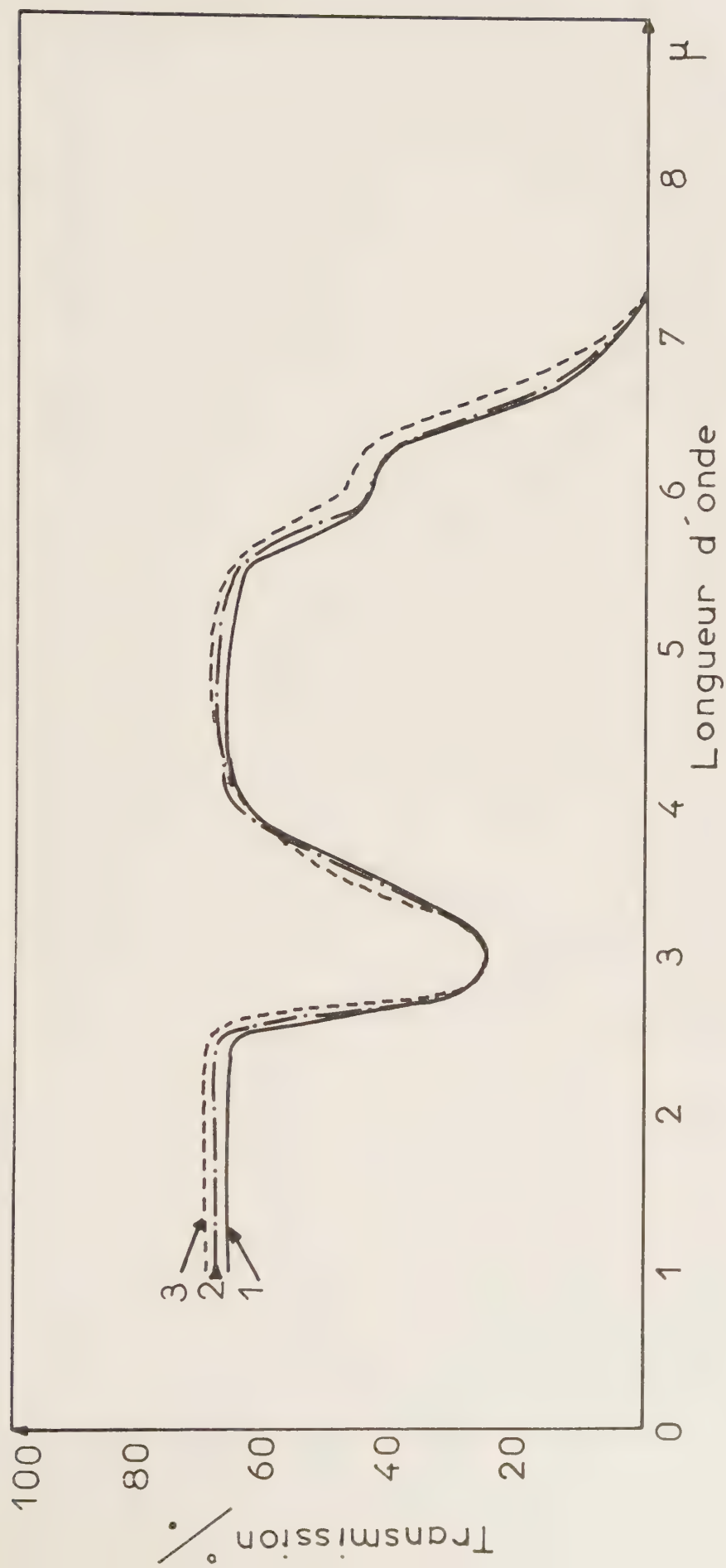


Fig. 5-Courbes de transmission des verres Sb_2O_3 - Rb_2O - Cs_2O
 épaisseur: 1mm.

(1)	95	Sb_2O_3	5	Rb_2O	16	Cs_2O
(2)	84	"	"	"	9	"
(3)	91	"	"	"	"	"

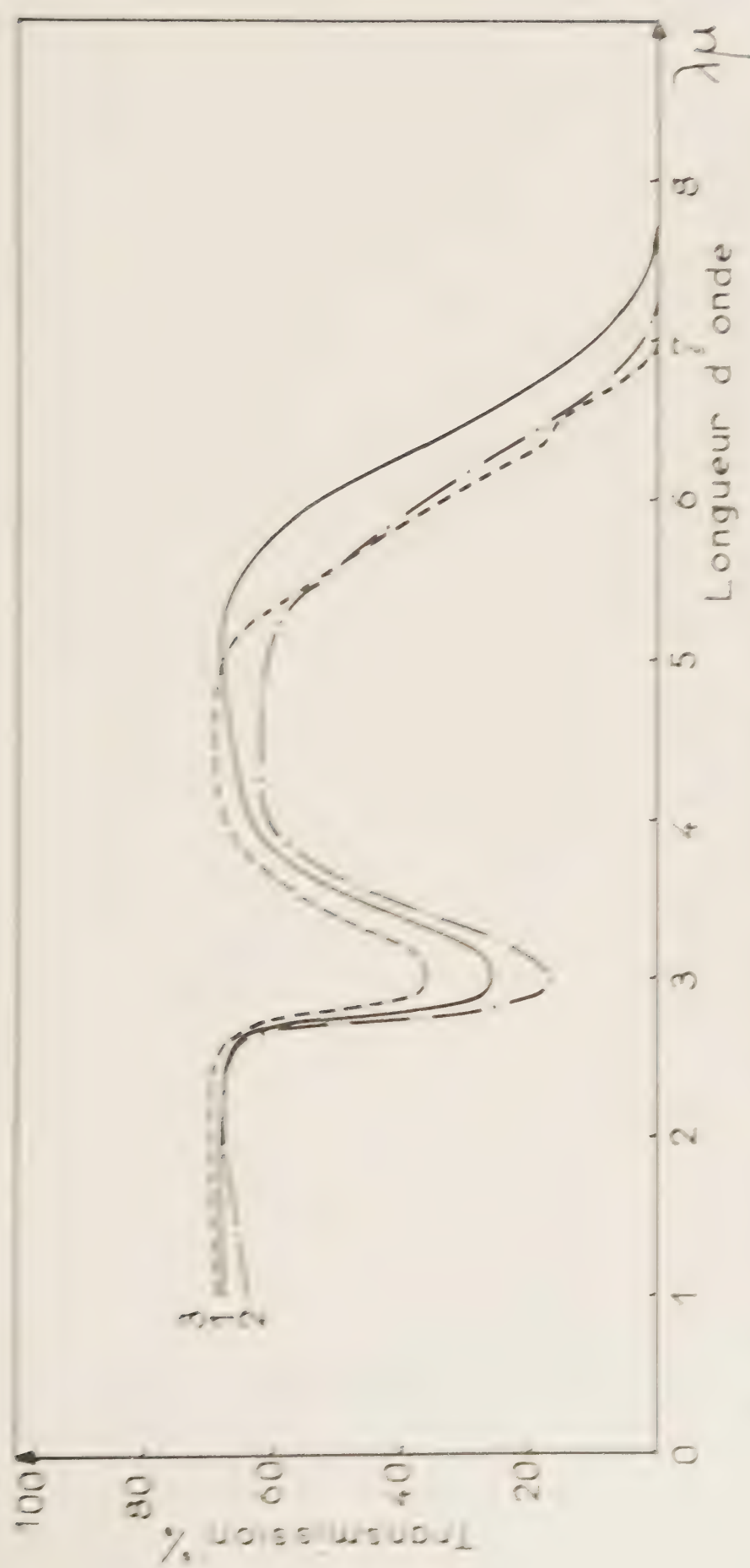


Fig 6- Courbes de transmission de verres $Sb_2O_3-As_2O_3$
 épaisseur: 1 et 1,5 mm.

(1)	82	Sb_2O_3	18	As_2O_3	→ 1 mm
(2)	64	"	36	"	"
(3)	50	"	50	"	→ 1,5 mm

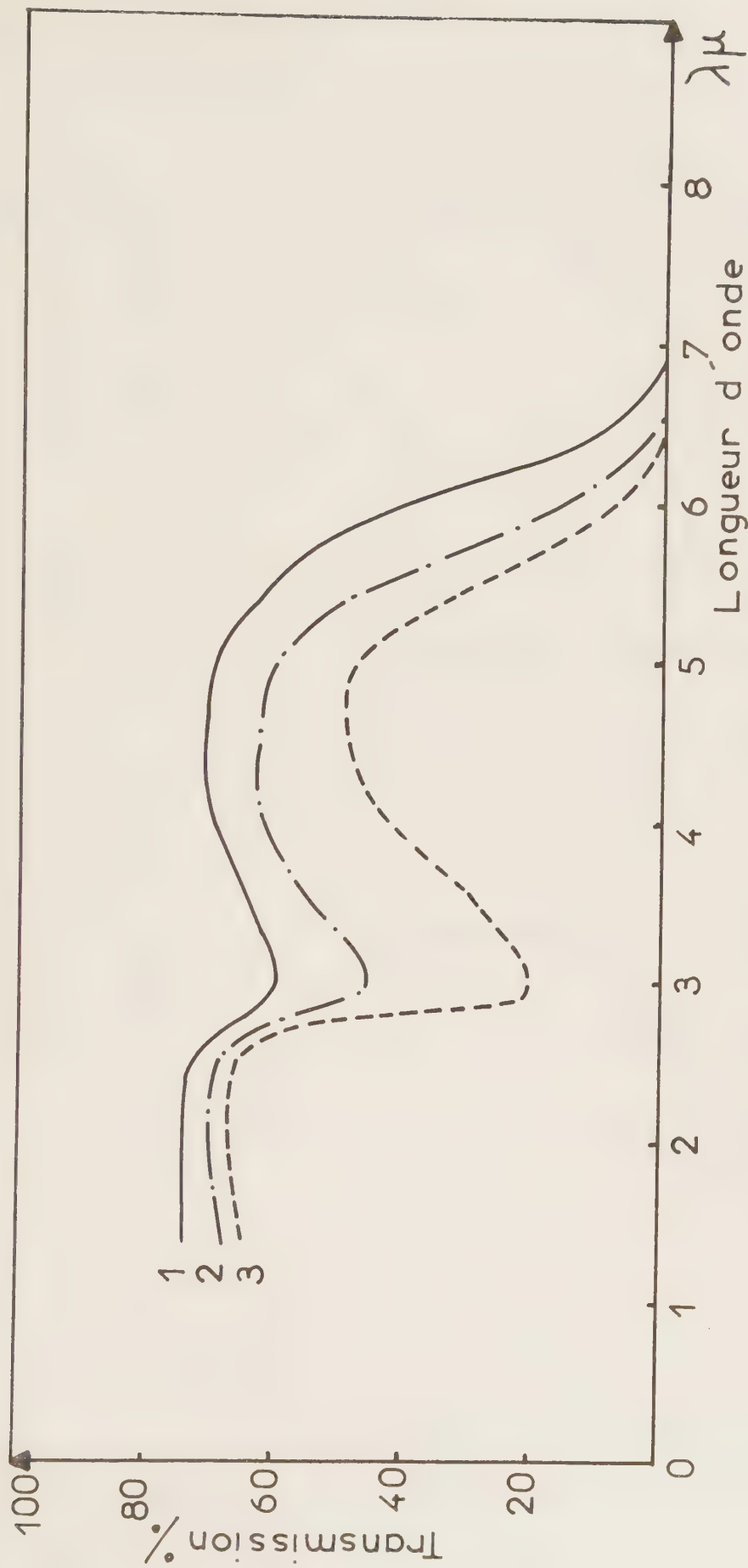


Fig. 7- Courbes de transmission des verres $As_2O_3 - PbO$
 épaisseur : 1,5 mm.

% Poids	(1)	82	As_2O_3	18	PbO
	(2)	50	"	50	"
	(3)	40	"	60	"

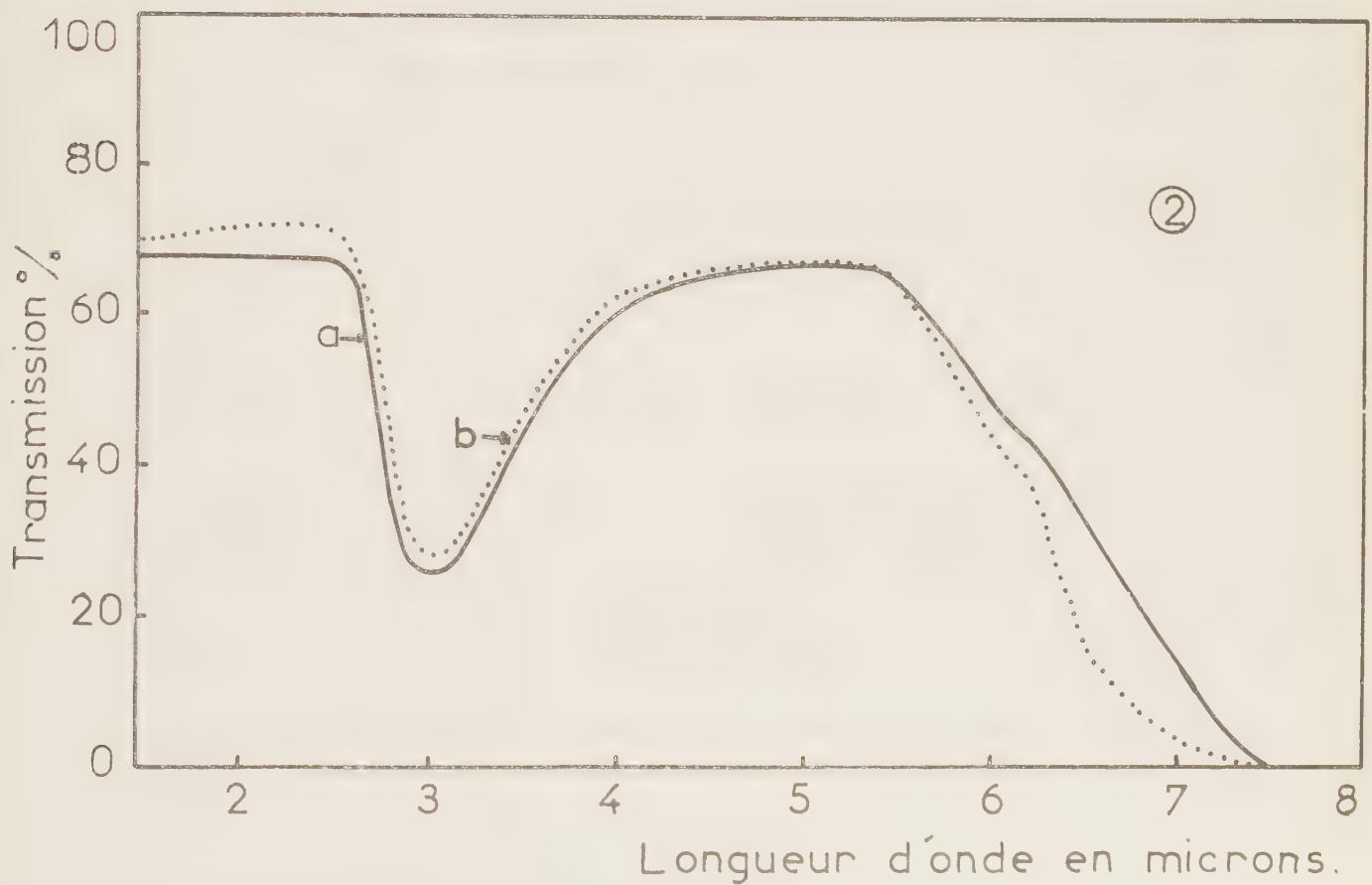
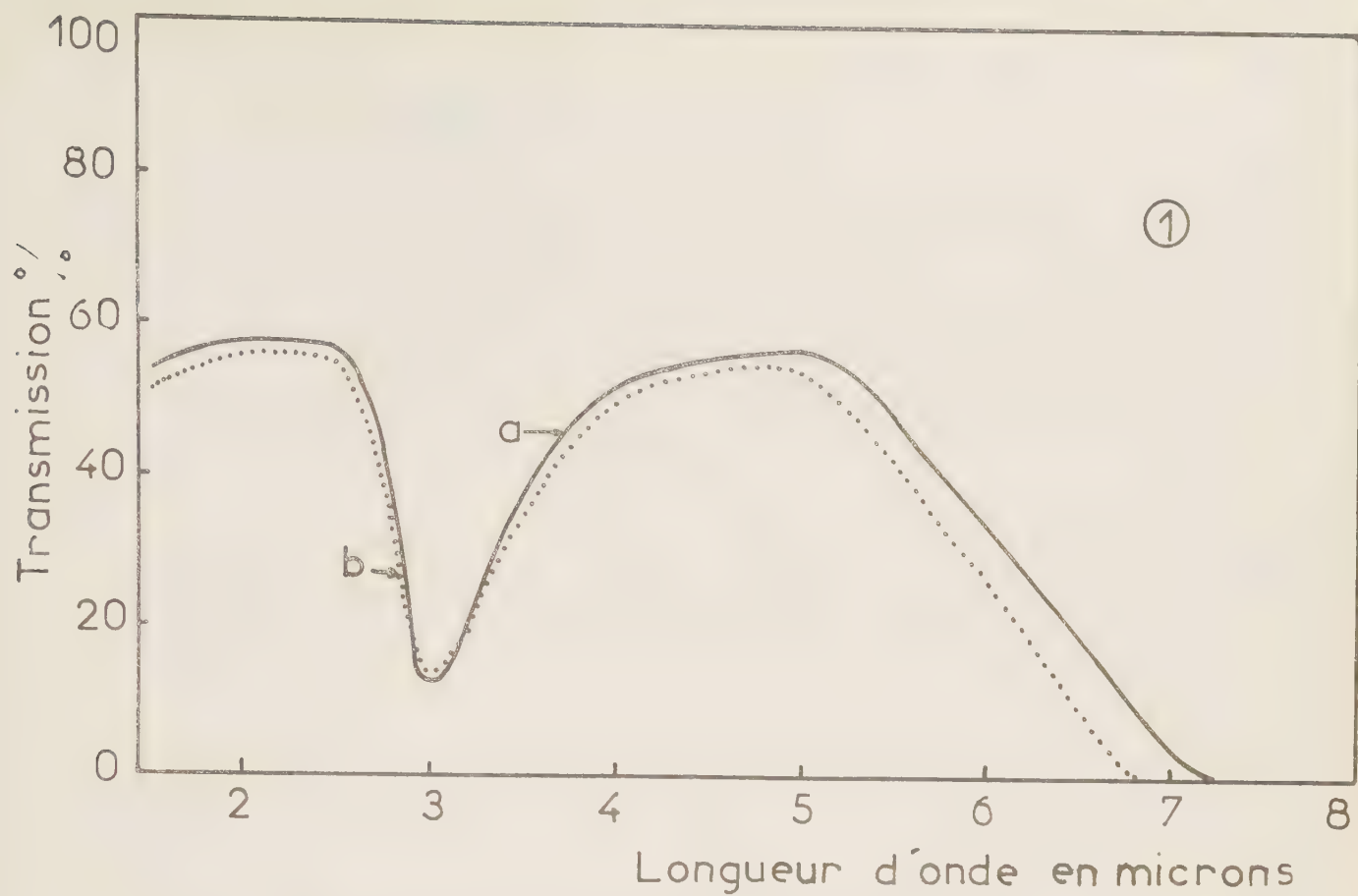


Fig.8- Courbes de transmission des verres :

- a)- $9 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 3 \text{ PbO}$
 - b)- $9 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 3 \text{ PbO} - 1 \text{ GeO}_2$
- } proportions pondérales

① épaisseur: 1,9 mm.

② épaisseur: 1 mm.

b) Verres $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{M}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}} - \text{As}_2\text{O}_3$

Pour ces verres préparés à partir de mélanges binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{M}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}$, auxquels on ajoute de l'anhydride arsénieux (tableau 7), nous observons un déplacement du seuil d'absorption λ_0 vers les basses longueurs d'onde, lorsque la quantité d' As_2O_3 augmente (tableau 8), quel que soit le système envisagé. Le remplacement d'atomes Sb et M par d'autres As plus légers abaisse la longueur d'onde limite λ_0 de transmission des verres.

La valeur de cette longueur d'onde limite λ_0 est reliée au pourcentage moléculaire x en As_2O_3 : en portant les valeurs de λ_0 en fonction de x, nous obtenons des points approximativement alignés (fig. 9) ; on a donc :

$$\lambda_0 = ax + b$$

où les paramètres a et b de la fonction linéaire* ne dépendent pratiquement pas du système considéré, mais seulement de l'épaisseur des échantillons.

3 - 2 Densité des verres aux oxydes d'éléments lourds

3 - 2 - 1) Nous avons mesuré la densité des verres dans les systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{M}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}} - \text{As}_2\text{O}_3$, le tableau 9 montre les valeurs obtenues. Nous avons observé une diminution de la densité, lorsque le pourcentage moléculaire x en As_2O_3 augmente dans les mélanges. Dans le domaine des compositions étudiées ($10\% < x < 80\%$), d est une fonction linéaire de x (fig. 10), on a donc :

$$d = cx + f$$

où les paramètres c et f (tableau 10), dépendent du système considéré.

Les paramètres c, pentes des droites, représentent la "vitesse" de décroissance de la densité avec le pourcentage en As_2O_3 . Les paramètres f, ordonnées à l'origine des droites, correspondent aux densités des quatre verres binaires sans As_2O_3 ($x = 0$), à partir desquels nous avons préparé les quatre groupes de verres ternaires. Les mesures expérimentales d_p des densités de ces quatre verres binaires sont effectivement voisines des valeurs de f (tableau 10).

Les valeurs des paramètres c et f sont liées à la position dans le tableau périodique de l'élément M de l'oxyde $\text{M}_{\text{x}}\text{O}_{\text{y}}$: c ne dépend, semble-t-il,

* Cette fonction linéaire, ainsi que la plupart de celles que nous rencontrons dans la suite de ce mémoire, ont été déterminées par la méthode des moindres carrés (74)(75).

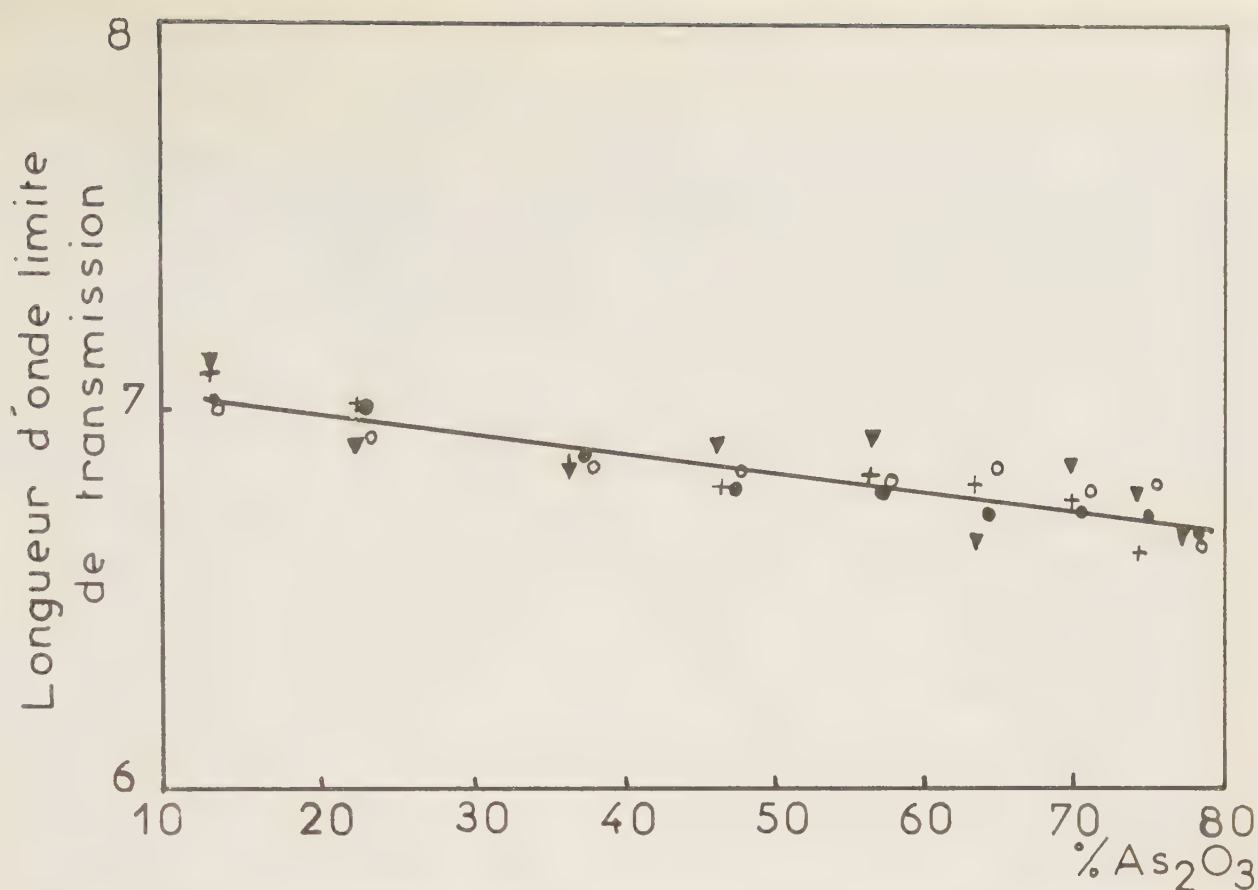


Fig.9_Evolution de la longueur d'onde limite de transmission dans l'infrarouge des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MxOy-As}_2\text{O}_3$, épaisseur: 2 mm.

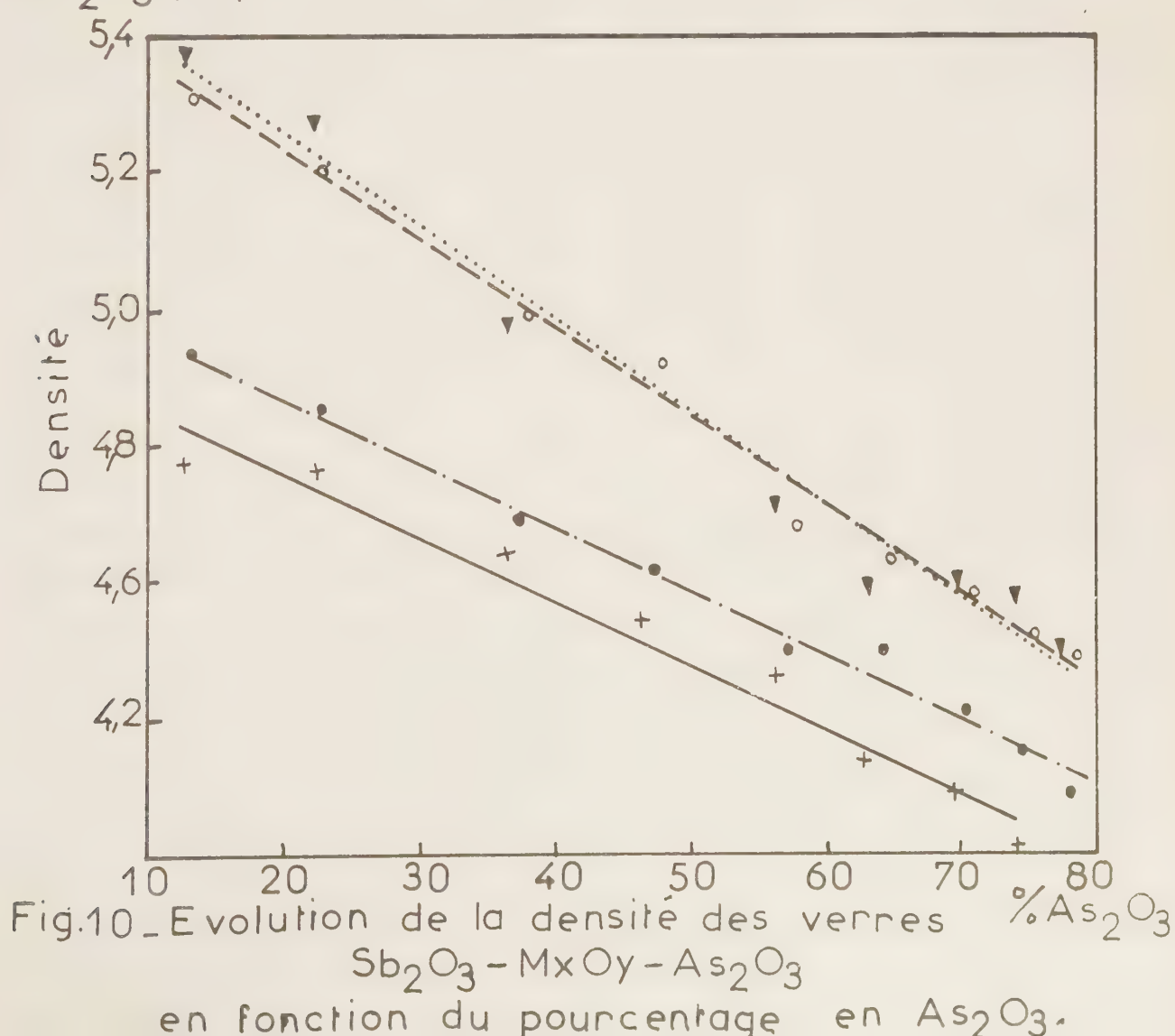


Tableau 8 - Longueurs d'onde limite de transmission des verres dans les systèmes $Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3$

Système (1) $M_xO_y : Rb_2O$		Système (2) $M_xO_y : Cs_2O$		Système (3) $M_xO_y : Te_2O_3$			Système (4) $M_xO_y : PbO$		
x% As_2O_3	λ_c (2mm)	x% As_2O_3	λ_c (2mm)	x% As_2O_3	λ_c (2mm)	λ_c (1mm)	x% As_2O_3	λ_c (2mm)	λ_c (1mm)
12,66	7,08	13,04	7,01	13,35	7,00	7,70	12,59	7,11	8,05
22,30	7,00	22,90	7,00	23,38	6,92	7,60	22,20	6,90	7,90
36,46	6,84	37,27	6,87	37,90	6,85	7,50	36,33	6,84	7,75
46,26	6,79	47,12	6,79	47,79	6,83	7,45	46,12	6,90	7,80
56,38	6,82	57,23	6,78	57,89	6,80	7,35	56,24	6,92	7,65
63,26	6,80	64,06	6,73	64,68	6,85	7,35	63,12	6,65	7,60
69,66	6,75	70,38	6,73	70,94	6,79	7,30	69,54	6,85	7,55
74,16	6,62	74,81	6,72	75,32	6,80	7,30	74,05	6,78	7,50
77,49	—	78,09	6,67	78,55	6,65	7,25	77,40	6,67	7,50

Tableau 9 - Densités des verres dans les systèmes ternaires $Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3$

Système (1) $M_xO_y : Rb_2O$		Système (2) $M_xO_y : Cs_2O$		Système (3) $M_xO_y : Te_2O_3$		Système (4) $M_xO_y : PbO$	
x% As_2O_3	d	x% As_2O_3	d	x% As_2O_3	d	x% As_2O_3	d
12,66	4,77	13,04	4,93	13,35	5,31	12,52	5,31
22,30	4,76	22,90	4,85	23,38	5,20	22,20	5,27
36,46	4,64	37,27	4,69	37,90	4,99	36,33	4,98
46,26	4,54	47,12	4,61	47,79	4,92	46,12	4,90
56,38	4,46	57,23	4,50	57,89	4,68	56,24	4,71
63,26	4,34	64,06	4,50	64,68	4,63	63,12	4,59
69,66	4,29	70,38	4,41	70,94	4,58	69,54	4,60
74,16	4,21	74,81	4,35	75,32	4,52	74,05	4,58
77,49	—	78,09	4,29	78,55	4,49	77,40	4,50

Tableau 10 - Commentaires des fonctions linéaires $d = cx + f$ pour les systèmes $Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3$

n° du Système	Oxyde M_xO_y	Groupe périodique de l'élément M	numéro atomique de l'élément M	c	f	d_B	Écart relatif % entre f et d_B
(1)	Rb_2O	I	37	-0,0094	4,95	4,88	- 1,48
(2)	Cs_2O	I	55	-0,0094	5,05	4,87	- 3,78
(3)	Te_2O_3	III	81	-0,0130	5,49	5,49	- 0,07
(4)	PbO	IV	82	-0,0135	5,53	5,54	+ 0,27

que du numéro du groupe dont fait partie l'élément M, plus ce numéro est élevé, plus la valeur de c est grande; par contre, pour les systèmes (1) et (2), comme Rb et Cs sont deux éléments alcalins, les valeurs de c correspondantes sont sensiblement égales et les droites (1) et (2) sont pratiquement parallèles (fig. 10); f dépend à la fois de la colonne et de la ligne du tableau périodique où se situe l'élément M, c'est-à-dire de son numéro atomique : plus le numéro atomique de M est élevé, plus l'ordonnée à l'origine de la droite est grande. D'autre part, lorsque deux éléments M, tels que Tl et Pb, ont des numéros atomiques qui se suivent, les paramètres c d'une part, f d'autre part, sont assez voisins, de sorte qu'il est possible d'utiliser les mêmes paramètres pour les systèmes (3) et (4).

3 - 2 - 2) A la suite de l'étude précédente, nous avons cherché une relation qui permette de prévoir d'avance la densité d'un verre à partir de sa composition. Une telle relation a été proposée (76) sous la forme :

$$\frac{100}{d} = \sum \frac{P_i}{d_i}$$

où d est la densité cherchée

P_i le pourcentage pondéral en constituant i,

d_i un facteur relatif à ce constituant.

Elle a donné de bonnes approximations dans le calcul des densités de verres classiques à base de SiO_2 , B_2O_3 etc. et différents auteurs ont donné des valeurs des coefficients d_i pour un certain nombre d'oxydes courants; mais parmi ceux-ci, à part PbO, aucun autre oxyde entrant dans la composition de nos verres ne figure dans ces tableaux; c'est pourquoi nous avons dû proposer des coefficients d_i en admettant plusieurs hypothèses :

a) Les coefficients proposés d_i pour SiO_2 : 2,3 (77), (78), (79) ; 2,24 (80) 2,20 (81) et B_2O_3 : 1,9 (77), (78) sont assez voisins des densités de la silice vitreuse : 2,203 (82) et de l'anhydride borique vitreux : 1,812 (83) ; nous avons supposé qu'il en est de même pour Sb_2O_3 , As_2O_3 et Tl_2O_3 et nous avons adopté comme coefficients d_i , les densités de ces oxydes purs à l'état vitreux, respectivement Sb_2O_3 : 5,179 (18), As_2O_3 : 3,738 (84), Tl_2O_3 : 5,641 valeur que nous avons mesurée sur un échantillon préparé par A. Winter (9) , pour PbO, nous avons utilisé la valeur proposée dans la littérature : 9,6 (77), (78).

b) Les pourcentages pondéraux des composés formant ces verres sont pris égaux à ceux des mélanges initiaux.

Le tableau 11 indique les valeurs d_z calculées pour les verres des deux systèmes (3) et (4), la comparaison entre d_z et les valeurs expérimentales d_{mes} montre que cette méthode de calcul permet de prévoir la densité de ces verres avec les approximations indiquées, Pour améliorer la précision, il serait nécessaire de réviser les hypothèses admises.

3 - 3 Indice de réfraction des verres aux oxydes de métaux lourds

Nous avons déterminé les indices de réfraction des verres à trois constituants $Sb_2O_3 - M_{x/y}O - As_2O_3$; les mesures ont été effectuées dans le visible (pour $\lambda = 5461 \text{ \AA}$) au goniomètre et dans l'infrarouge à 2,5 microns, par la méthode proposée par Lin (voir p.12), les résultats sont indiqués au tableau 12.

. Pour les 4 systèmes, les valeurs des indices dans le visible sont en général plus fortes que celles des indices dans l'infrarouge et c'est normal, car en dehors des zones d'absorption, l'indice de réfraction des verres a tendance à diminuer quand la longueur d'onde de la radiation qui les traverse augmente.

Nous observons aussi une diminution de l'indice de réfraction lorsque le pourcentage molaire en As_2O_3 augmente ; c'est également assez logique si nous tenons compte du fait que l'indice de réfraction de l'anhydride arsénieux vitreux pur : 1,799 (13) est inférieur à celui de l'oxyde d'antimoine vitreux pur : 2,090 (18).

Comme pour les longueurs d'onde limites de transmission dans l'infrarouge et les densités, les valeurs expérimentales de l'indice de réfraction dans le visible portées en fonction du pourcentage moléculaire x en As_2O_3 donnent des points sensiblement alignés (fig. 11), donc :

$$n = gx + h$$

Les valeurs des paramètres g et h dépendent du système considéré (tableau 13); g représente la "vitesse" de décroissance de l'indice avec le pourcentage molaire en As_2O_3 ; h est l'indice des verres binaires ayant servi de base aux quatre systèmes. Comme les paramètres c et f relatifs aux fonctions $d = f(x)$, les paramètres g et h dépendent aussi de la position, dans le tableau périodique, de l'élément lourd M , de l'oxyde $M_{x/y}O$: les valeurs de g et h augmentent avec le numéro atomique de l'élément M , cependant comme Rb et Cs font partie du même groupe I du tableau périodique, il en résulte que :

$$g_1 \approx g_2 \text{ et } h_1 \approx h_2$$

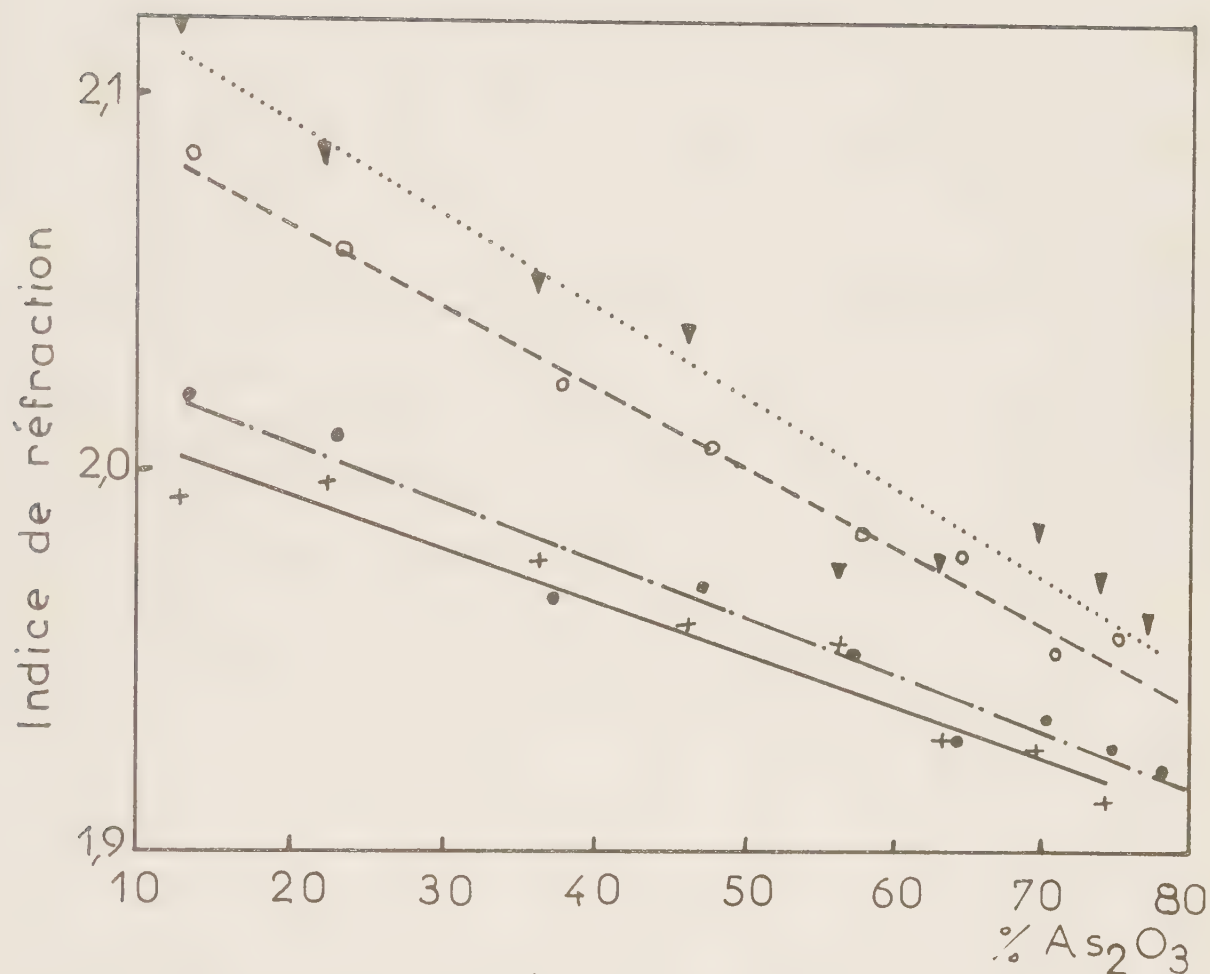


Fig.11 Evolution de l'indice de réfraction des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{MxOy} - \text{As}_2\text{O}_3$ en fonction du pourcentage en As_2O_3 .

Tableau 11 - Densités de verres $Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3$ calculés par additivité - 43 -

Proportions pondérales			Système (3) $M_xO_y - Te_2O_5$			Système (4) $M_xO_y - PbO$		
Sb_2O_3	Te_2O_5 in PbO	As_2O_3	d_{mes}	d_c	$\frac{\Delta d}{d} \%$	d_{mes}	d_c	$\frac{\Delta d}{d} \%$
9	1	1	5,309	5,040	-5,04	5,372	5,215	-2,9
9	1	2	5,197	4,898	-5,15	5,277	5,042	-4,3
9	1	4	4,992	4,690	-6,1	4,982	4,808	-3,5
9	1	6	4,918	4,545	-7,6	4,901	4,642	-5,3
9	1	9	4,680	4,335	-6,1	4,709	4,471	-5,05
9	1	12	4,632	4,252	-7,3	4,585	4,355	-5,3
9	1	16	4,576	4,196	-8,3	4,597	4,247	-7,6
9	1	20	4,517	4,129	-8,6	4,521	4,171	-9,8
9	1	24	4,491	4,079	-9,2	4,501	4,115	-8,6

Tableau 12 - Indices de réfraction des verres dans les systèmes ternaires $Sb_2O_3 - H_2O - As_2O_3$

Système (1) $H_2O - Rb_2O$			Système (2) $H_2O - Cs_2O$			Système (3) $H_2O - Te_2O_5$			Système (4) $H_2O - PbO$		
$x\% As_2O_3$	n_m	n_{25}	$x\% As_2O_3$	n_m	n_{25}	$x\% As_2O_3$	n_m	n_{25}	$x\% As_2O_3$	n_m	n_{25}
12,66	1,995	1,895	13,04	2,022	2,02	13,35	2,087	2,03	12,52	2,117	1,93
22,30	1,997	1,87	22,90	2,010	1,93	23,58	2,052	1,915	22,20	2,085	1,865
36,46	1,977	1,84	37,27	1,957	1,955	37,90	2,023	1,95	36,33	2,053	1,91
46,26	1,960	—	47,12	1,970	1,73	47,79	2,006	1,85	46,12	2,057	1,905
56,32	1,955	1,845	57,23	1,951	1,90	57,29	1,984	1,855	56,24	1,975	1,89
63,26	1,930	1,775	64,06	1,932	1,76	64,68	1,972	1,845	63,12	1,976	1,845
69,66	1,926	1,75	70,38	1,935	1,85	70,94	1,952	1,87	69,54	1,985	1,97
74,16	1,913	1,73	74,81	1,927	1,75	75,32	1,957	1,77	74,05	1,972	1,715
—	—	—	78,09	1,921	—	78,56	1,942	—	77,40	1,961	—

Tableau 13 - Paramètres g et h de la relation $n = gx + h$ pour les systèmes $Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3$

numéro du système	Oxyde M_xO_y	Groupe périodique de l'élément M	numéro atomique de l'élément M	g	h
(1)	Rb_2O	I	37	-0,00137	2,021
(2)	Cs_2O	I	55	-0,00152	2,0375
(3)	Te_2O_5	III	52	-0,002035	2,107
(4)	PbO	IV	82	-0,00268	2,139

de même Tl et Pb ont des numéros atomiques qui se suivent, ce qui entraîne :

$$g_3 \approx g_4 \text{ et } h_3 \approx h_4$$

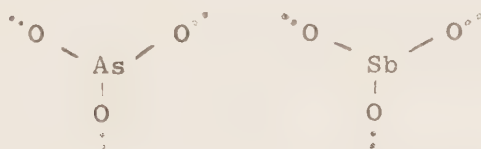
et sur la figure 11, les droites (1) et (2) d'une part, (3) et (4) d'autre part sont assez voisines les unes des autres.

En ce qui concerne les indices de réfraction dans l'infrarouge, $n_{2,5}$, il n'a pas été possible, compte tenu des erreurs expérimentales, de trouver des fonctions satisfaisantes pour représenter les variations de $n_{2,5}$ en fonction de x .

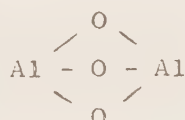
3 - 4 Relation entre la densité et l'indice de réfraction des verres aux oxydes de métaux lourds

Pour obtenir des renseignements sur leur structure, nous avons cherché dans quelle mesure la relation de Gladstone-Dale précisée par Müller (voir ch. I § 4-4-1) s'appliquait aux verres à base d'oxydes de métaux lourds ; pour cela, nous avons calculé, au moyen de la formule donnée page 15, l'indice de réfraction des verres ternaires $Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3$ et comparé les valeurs calculées aux valeurs mesurées. Pour effectuer ces calculs, nous avons commencé par déterminer quelles unités structurales constituaient ces réseaux.

D'après Syrkin et Diatkina (85), les oxydes As_2O_3 et Sb_2O_3 sont formés, à l'état cristallin, par des atomes d'arsenic ou d'antimoine liés chacun à 3 atomes d'oxygène, c'est-à-dire par des unités structurales $AsO_{3/2}$ et $SbO_{3/2}$:



De même, dans la structure des oxydes Al_2O_3 et Ga_2O_3 , ces mêmes auteurs (85) distinguent des groupes de type :



ou $AlO_{3/2}$; par analogie, le thallium, qui fait partie de la même colonne III du tableau périodique que Ga et Al, a probablement son oxyde Tl_2O_3 constitué par des unités structurales $TlO_{3/2}$. Les autres oxydes M_xO_y : Rb_2O , Cs_2O et PbO forment plutôt des cristaux ioniques, respectivement par l'association d'unités structurales : $Rb_2^{+}O_{2/2}^{-}$, $Cs_2^{+}O_{2/2}^{-}$, $Pb^{++}O_{2/2}^{-}$ les deux premières par analogie avec la structure des autres oxydes alcalins et celle du fluorure de calcium (85).

Puisque d'après les considérations formulées page 7, les réseaux vitreux peuvent avoir une structure voisine de celle des cristaux de même composition chimique, nous avons admis que toutes ces unités étaient conservées dans les verres. Müller (69) fournit les valeurs des ∂_i pour ces différentes unités structurales :

$$\partial_{\text{SbO}_{3/2}} = 30,6 ; \quad \partial_{\text{AsO}_{3/2}} = 21,2 ; \quad \partial_{\text{TlO}_{3/2}} = 31 ; \quad \partial_{\text{Rb}_2\text{O}_{2/2}^{+-}} = 25$$

$$\partial_{\text{Cs}_2\text{O}_{2/2}^{+-}} = 35,0 ; \quad \partial_{\text{Pb}^{++}\text{O}_{2/2}^{--}} = 29,8$$

en appliquant la formule sous sa forme :

$$n - 1 = \sum \partial_i N_i$$

et puisque :

$$N_i = \frac{d P_i}{M_i}$$

il vient :

$$n - 1 = d \sum \partial_i \frac{P_i}{M_i}$$

le tableau 14 indique les valeurs n_{GD}^* de l'indice de réfraction calculées par cette méthode ainsi que les écarts relatifs entre n_{GD} et les valeurs expérimentales et les moyennes de ces écarts.

Cette méthode de détermination de l'indice de réfraction conduit à des valeurs qui s'écartent de moins de 1% des valeurs mesurées de l'indice ; la relation de Gladstone-Dale est donc tout à fait valable pour ces verres et les hypothèses envisagées concernant la structure des réseaux sont par conséquent très plausibles.

4 - Conclusions, considérations sur la structure des verres aux oxydes de métaux lourds.

L'examen de certaines propriétés physiques des verres aux oxydes de métaux lourds permettent de tirer quelques conclusions concernant leur structure.

* les indices GD sont l'abréviation des noms Gladstone et Dale.

tableau 14. Calcul des indices de réfraction des verres $Sb_2O_3 - H_2O_y - As_2O_3$
par la formule de Gladstone - Dale

Système (1) $MxOy \quad Rb_2O$							Système (2) $H_2O_y \quad Cs_2O$						
Proportions pondérales en unités structurales			d_{mes}	n_{mes}	n_{GD}	$\frac{\Delta n}{n} \%$	Proportions pondérales en unités structurales			d_{mes}	n_{mes}	n_{GD}	$\frac{\Delta n}{n} \%$
$SbO_{3/2}$	$Rb_2^+O_{2/2}^-$	$AsO_{3/2}$					$SbO_{3/2}$	$Cs_2^+O_{2/2}^-$	$AsO_{3/2}$				
9	0,81	1	4,745	1,993	1,971	-1,10	9	0,865	1	4,925	2,020	2,002	-0,90
9	0,81	2	4,759	1,997	1,978	-0,95	9	0,865	2	4,853	2,010	1,992	-0,90
9	0,81	4	4,639	1,977	1,959	-0,90	9	0,865	4	4,691	1,967	1,965	-0,10
9	0,81	6	4,541	1,960	1,943	-0,85	9	0,865	6	4,610	1,970	1,953	-0,85
9	0,81	9	4,463	1,955	1,931	-1,25	9	0,865	9	4,493	1,951	1,936	-0,75
9	0,81	12	4,337	1,930	1,908	-1,15	9	0,865	12	4,503	1,930	1,940	+0,40
9	0,81	16	4,289	1,926	1,901	-1,30	9	0,865	16	4,414	1,935	1,925	-0,50
9	0,81	20	4,210	1,913	1,887	-1,35	9	0,865	20	4,353	1,927	1,915	-0,60
						moyenne -1,10%	9	0,865	24	4,285	1,921	1,903	-0,95
													moyenne -0,65%
Système (3) $H_2O_y \quad Te_2O_3$							Système (4) $H_2O_y \quad PbO$						
Proportions pondérales en unités structurales			d_{mes}	n_{mes}	n_{GD}	$\frac{\Delta n}{n} \%$	Proportions pondérales en unités structurales			d_{mes}	n_{mes}	n_{GD}	$\frac{\Delta n}{n} \%$
$SbO_{3/2}$	$TeO_{3/2}$	$AsO_{3/2}$					$SbO_{3/2}$	$Pb^{2+}O_{1/2}$	$AsO_{3/2}$				
9	1	1	5,309	2,084	2,081	-0,15	9	1	1	5,372	2,117	2,093	-1,15
9	1	2	5,197	2,058	2,063	+0,25	9	1	2	5,274	2,085	2,078	-0,35
9	1	4	4,992	2,023	2,028	+0,25	9	1	4	4,982	2,051	2,025	-1,25
9	1	6	4,918	2,006	2,017	+0,55	9	1	6	4,901	2,037	2,013	-1,20
9	1	9	4,680	1,984	1,973	-0,55	9	1	9	4,705	1,975	1,979	+0,20
9	1	12	4,632	1,978	1,967	-0,55	9	1	12	4,585	1,976	1,957	-0,95
9	1	16	4,576	1,952	1,959	+0,35	9	1	16	4,597	1,985	1,963	-1,10
9	1	20	4,517	1,957	1,949	-0,40	9	1	20	4,581	1,972	1,963	-0,45
9	1	24	4,491	1,942	1,946	-0,20	9	1	24	4,501	1,961	1,948	-0,65
						moyenne $\pm 0,35\%$							moyenne $\pm 0,80\%$

L'étude de la fréquence limite de transmission dans l'infrarouge des verres binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$ où M_xO_y représente les oxydes Rb_2O , Cs_2O , Tl_2O_3 , PbO a montré que les liaisons $\text{M}.. \text{O}$ avaient, dans ces verres, un caractère ionique suffisamment marqué, pour n'avoir pas de fréquence propre de vibration.

Pour les systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y - \text{As}_2\text{O}_3$, l'évolution de certaines propriétés physiques avec le pourcentage molaire en As_2O_3 peut s'exprimer par des fonctions linéaires dans le domaine des compositions étudiées $10\% < x < 80\%$ (voir p. 37 et 41).

Les paramètres de ces fonctions dépendent du système étudié et sont liés à la position, dans le tableau périodique, de l'élément M de l'oxyde M_xO_y . Pour la longueur d'onde limite de transmission dans l'infrarouge λ_{oe} sous une épaisseur donnée e, les mêmes paramètres peuvent convenir pour tous les systèmes. Ceci confirme la conclusion tirée de l'étude des verres binaires : les liaisons $\text{M}.. \text{O}$ n'ayant pas de fréquence propre de vibration n'influent pratiquement pas sur la longueur d'onde limite λ_{oe} , celle-ci dépend seulement du rapport entre les quantités d'oxydes Sb_2O_3 et As_2O_3 dans les verres, rapport qui varie peu quand on passe d'un système à l'autre. Le fait que cette fonction soit simple s'explique si l'on admet que le remplacement de liaisons $\text{Sb}-\text{O}$ par des liaisons $\text{As}-\text{O}$ modifie peu le type de structure du réseau. L'hypothèse est assez plausible puisque l'arsenic et l'antimoine font partie du même groupe V du tableau périodique.

De la même façon, la simplicité des fonctions $d = f(x)$ et $n = f(x)$ peut s'expliquer en admettant que le remplacement de Sb_2O_3 par As_2O_3 ne provoque pas de bouleversements importants dans la structure globale des verres, l'oxyde M_xO_y influant seulement sur les paramètres de ces fonctions sans modifier leur nature.

Ces remarques ont été confirmées lorsque nous avons étudié la relation de Gladstone-Dale entre la densité et l'indice de réfraction de ces verres : nous avons montré alors que As et Sb formaient avec l'oxygène des unités structurales $\text{SbO}_{3/2}$ et $\text{AsO}_{3/2}$ de même forme ; donc le remplacement de l'une par l'autre ne doit pas modifier l'aspect général du réseau.

De toutes ces études, nous pouvons tirer la conclusion générale suivante : les verres aux oxydes de métaux lourds possèdent une structure de même nature que celle des verres communs à base de silice ou d'anhydride borique : un squelette de polyèdres tels que $\text{AsO}_{3/2}$ ou $\text{SbO}_{3/2}$ liés entre eux par leurs sommets, à l'intérieur desquels viennent se loger des cations modificateurs M ne participant pas à la constitution du réseau.

CHAPITRE III

LES VERRES AUX ELEMENTS LOURDS SANS OXYGENE

1 - Généralités

Pour prolonger la transmission vers les régions du spectre que les oxydes ne peuvent atteindre, c'est-à-dire au-delà de 8 microns, nous avons préparé des verres sans oxygène à base de sulfures, sélénures et tellures d'éléments lourds, que l'on désigne souvent sous le vocable de chalcogénures.

Les genres suivants ont été fondus : un verre monoatomique formé de sélénium pur, des verres composés de deux sortes d'atomes, au pentasulfure et au pentasélénure d'arsenic, des verres ternaires en partant du système arsenic-sélénium-thallium, des verres à quatre atomes, préparés à partir de verres ternaires As-Se-Tl particuliers*, en remplaçant une partie des atomes d'un des trois constituants par un quatrième élément choisi parmi les corps simples suivants : Si, Ge, Sb, S, Te.

Pour étayer nos études sur les verres de chalcogénures, nous utiliserons aussi des données relatives à des verres, que nous n'avons pas personnellement préparés, mais dont nous avons trouvé les caractéristiques dans la littérature.

Comme dans le chapitre précédent, nous décrirons d'abord les méthodes d'élaboration des verres en nous intéressant au choix des supports de fusion, nous traiterons ensuite des compositions envisagées, puis nous étudierons certaines propriétés physiques : transmission dans l'infrarouge, densité, indice de réfraction, relations entre ces deux dernières propriétés, microdureté Vickers. Au cours de l'étude de toutes ces propriétés, nous serons amené à émettre des hypothèses sur la structure de ces verres et ces données structurales seront résumées pour conclure ce chapitre.

* Parmi les verres de ce système, certains ayant une bande de transmission relativement restreinte, entre environ 5 et 20 microns, 9 et 20 microns, ont fait l'objet d'études spéciales. Les verres à quatre atomes ont été préparés dans le cadre de ces études.

2 - Elaboration des verres

2 - 1 Méthodes de préparation

Ces verres préparés pour transmettre dans l'infrarouge, doivent être obtenus à partir de produits très purs (à 99,99% ; 99,999% ou plus purs encore) ; de plus, comme ces produits sont facilement oxydables, on doit en général effectuer les fusions à l'abri de l'air : les constituants sont pesés et introduits dans des tubes en verre ("Pyrex", "Vycor", silice vitreuse suivant les cas) que l'on scelle après avoir fait le vide à l'intérieur : 10^{-2} à 10^{-3} torr. On place les tubes dans un four basculant pendant 24 heures, à des températures variant entre 450° et 900° suivant les mélanges à fondre. Pour assurer l'homogénéité du liquide et en même temps celle du verre final, on agite ces tubes de temps en temps pendant la fusion, puis on les sort du four pour les laisser refroidir à l'air libre en les posant sur une plaque de métal froid : le verre se forme au fond et comme généralement il n'adhère pas aux parois des supports employés, on le récupère facilement en cassant ces derniers.

Pour le verre de sélénium pur cependant, on peut opérer à l'air libre : on fond le produit vers 300°C, dans un creuset, pendant 30 minutes environ, on "touille" le liquide de temps en temps pour le rendre aussi homogène que possible, puis on le coule.

Pour le verre au pentasulfure d'arsenic, la fusion peut être précédée d'une préparation préalable. Dans une première série d'essais, nous avons obtenu le pentasulfure, selon une méthode proposée par Gélis (86), sous la forme d'une poudre jaune, que nous avons ensuite fondue sous vide. Nous avons aussi préparé ce verre directement par fusion en tube scellé d'un mélange As-S, correspondant aux proportions stoechiométriques As_2S_5 .

2 - 2 Choix des supports de fusion

Les températures de fusion dépendent de la composition des mélanges et les supports utilisés doivent résister à ces températures ; jusqu'à 500° nous utilisons des tubes en verre "Pyrex" et au-dessus (de 600° à 900°C) nous utilisons des tubes en "Vycor" ou en silice vitreuse. Comme pour les verres aux oxydes, nous avons fait des essais pour déterminer le meilleur support de fusion.

3 - Compositions étudiées

Les systèmes pouvant donner des verres sans oxygène sont nombreux ; ils sont tous constitués à base d'un élément du groupe VI du tableau périodique (S, Se, Te,) auquel sont ajoutés un ou plusieurs éléments des autres groupes périodiques ; ceux-ci sont indiqués au tableau 15. Nous décrirons en détail les différentes compositions énumérées au § 1, en précisant les résultats de nos fusions.

3 - 1 Verres unaires et binaires

Nous avons préparé un verre monoatomique de sélénium pur et deux verres binaires de composition stoechiométrique As_2S_5 et As_2Se_5 .

3 - 2 Verres ternaires

Nous avons préparé un certain nombre de verres dans le système As-Se-Tl et comparé nos résultats avec ceux de Flashen, Pearson et Northover (47). La plupart des compositions envisagées (fig. 12) sont situées à l'intérieur du domaine de formation du verre proposé par ces auteurs; cependant, l'une d'entre elles, quoique située en dehors, a donné un verre par refroidissement rapide.

3 - 3 Verres quaternaires

Nous avons préparé ces verres en vue d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques de l'un des verres ternaires précédent "A" (voir fig 12), sa composition en pourcentage atomique est :



Nous avons remplacé successivement une partie des atomes d'un des trois constituants par l'un des éléments suivants : silicium, germanium, antimoine, soufre, tellure.

3 - 3 - 1) Mélanges As-Se-Tl-Si

Ces mélanges, dont les compositions sont indiquées au tableau 16 ont tous donné des verres; cependant, comme le silicium est un élément assez réfractaire (température de fusion 1420°C), pour lui permettre de réagir avec les autres corps à la température de fusion choisie (500 à 550°C), on a dû augmenter le temps de fusion jusqu'à au moins 48 heures au lieu des 24 heures généralement appliquées.

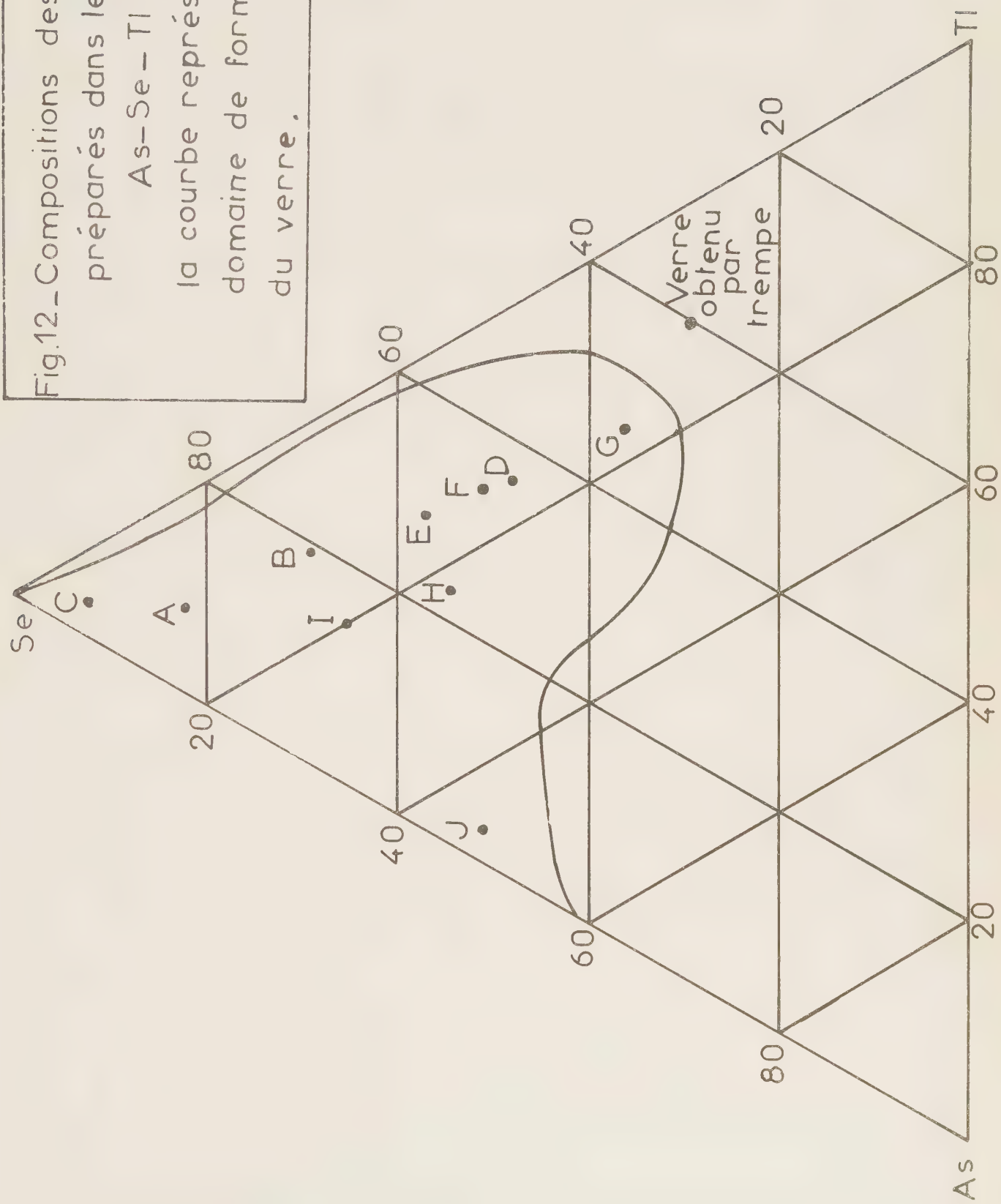


Fig.12 - Compositions des verres
préparés dans le système
As-Se - Tl
la courbe représente le
domaine de formation
du verre.

Tableau 15 - Elements utilisés dans la préparation des verres de chalcogénures *

	I _a	II _a	III _b	IV _b	V _b	VI _b	VII _b	VIII _b	I _b	II _b	III _a	IV _a	V _a	VI _a	VII _a	VIII _a
1																
2	Li										B	<u>C</u>				
3	Na										Al	<u>Si</u>	P	<u>S</u>	Cl	
4	K			Ti				FeCo	Cu	Zn	Ga	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	Br	
5									Ag	Cd	In	Sn	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	I	
6									Au	Hg	<u>Tl</u>	Pb	Bi			

* Les éléments soulignés entrent dans la composition des verres préparés par 2 auteurs.

Tableau 16 - Composition des mélanges fondus As-Se-Te-Si

Mélanges	Pourcentages atomiques				Températures de fusion	Temps de fusion	Résultats des fusions
	As	Se	Te	Si			
base "A"	11,5	85,5	3,0	—	500 - 550°C	~ 48 heures	Verre
Se ₁	11,0	85,5	3,0	0,5	"	"	"
Se ₂	10,5	85,5	3,0	1,0	"	"	"
Se ₃	6,5	85,5	3,0	5,0	"	"	"
Se ₄	11,5	80,5	3,0	5,0	"	"	"
Se ₅	11,5	75,5	3,0	10,0	"	"	"
Se ₆	10,5	81,5	3,0	5,0	"	"	"

3 - 3 - 2) Mélanges As-Se-Tl-Ge

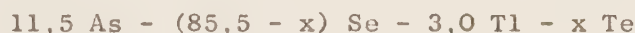
Les compositions présentées au tableau 17 ont toutes donné des verres dans les conditions de fusion indiquées.

3 - 3 - 3) Mélanges As-Se-Tl-Sb

Les différents mélanges fondus (tableau 18) n'ont pas tous donné des verres dans les conditions de préparation employées : certains produits sont complètement opaques aux radiations infrarouges et leur surface de fracture révèle une certaine cristallisation.

3 - 3 - 4) Mélanges As-Se-Tl-Te

Le tableau 19 indique les compositions essayées ; contrairement aux mélanges précédents, seul le pourcentage atomique des éléments du groupe périodique VI varie : on remplace le sélénium par un autre élément du même groupe, le tellure. Si nous appelons x le pourcentage atomique en tellure, la formule générale de ces mélanges est :



dans le cas de T_8 (50% de tellure), le verre ne se forme plus; le dernier verre obtenu T_7 contient 30% de tellure, nous n'avons pas essayé de compositions intermédiaires.

3 - 3 - 5) Mélanges As-Se-Tl-S

Comme pour les mélanges précédents au tellure, nous obtenons ceux-ci (tableau 20) en maintenant constants les pourcentages atomiques en arsenic et en thallium et en remplaçant une partie des atomes de sélénium par des atomes de soufre ; ici encore, on substitue un élément du groupe VIA à un autre élément du même groupe. Si l'on appelle y le pourcentage atomique en soufre, la formule générale de ces mélanges s'écrit :



Les mélanges S_1 à S_6 donnent de bons verres. S_7 donne encore un verre, mais s'il n'y a pas cristallisation (on n'obtient pas de raies aux rayons "X"), l'aspect terne de la fracture montre que cette composition doit se trouver à la limite du domaine de formation du verre ; d'ailleurs, les mélanges suivants S_8 à S_{10} ne donnent plus de verres dans les conditions de préparation indiquées au tableau 19. Pour le dernier S_{10} , on voit après refroidissement, que le liquide s'est séparé en deux couches distinctes superposées. Ce dernier

Tableau 17 - Composition des mélanges fondus As-Se-Te-Ge.

Mélanges	Pourcentages atomiques				Températures de fusion	Temps de fusion	Résultats des fusions
	As	Se	Te	Ge			
base "A"	11,5	85,5	3,0	—	500 - 550°C	~ 24 heures	Verre
G ₁	10,5	85,5	3,0	1,0	"	"	"
G ₂	6,5	85,5	3,0	5,0	"	"	"
G ₃	11,5	80,5	3,0	5,0	"	"	"
G ₄	11,5	75,5	3,0	10,0	"	"	"
G ₅	10,5	81,5	3,0	5,0	"	"	"

Tableau 18 - Composition des mélanges fondus As-Se-Te-Sb.

Mélanges	Pourcentages atomiques				Températures de fusion	Temps de fusion	Résultats des fusions
	As	Se	Te	Sb			
base "A"	11,5	85,5	3,0	—	500 - 550°C	~ 24 heures	Verre
Sb ₁	11,0	85,5	3,0	0,5	"	"	"
Sb ₂	10,5	85,5	3,0	1,0	"	"	"
Sb ₃	6,5	85,5	3,0	5,0	"	"	cristallisé
Sb ₄	11,5	83,5	3,0	2,0	"	"	verre
Sb ₅	11,5	81,5	3,0	4,0	"	"	"
Sb ₆	11,5	80,5	3,0	5,0	"	"	"
Sb ₇	11,5	75,5	3,0	10,0	"	"	cristallisé
Sb ₈	10,5	82,5	3,0	4,0	"	"	verre
Sb ₉	10,5	81,5	3,0	5,0	"	"	"

Tableau 19 - Composition des mélanges fondus As-Se-Te.

Mélanges	Pourcentages atomiques				Températures de fusion	Temps de fusion	Résultats des fusions
	As	Se	Te	Te			
base "A"	11,5	85,5	3,0	—	500-550°C	N 24 heures	Verre
T ₁	11,5	84,5	3,0	1,0	"	"	"
T ₂	11,5	83,5	3,0	2,0	"	"	"
T ₃	11,5	80,5	3,0	5,0	"	"	"
T ₄	11,5	75,5	3,0	10,0	"	"	"
T ₅	11,5	70,5	3,0	15,0	"	"	"
T ₆	11,5	65,5	3,0	20,0	"	"	"
T ₇	11,5	55,5	3,0	30,0	"	"	"
T ₈	11,5	35,5	3,0	50,0	"	"	cristallisé
T ₉	11,5	15,5	3,0	70,0	"	"	"
T ₁₀	11,5	—	3,0	85,5	"	"	"

Tableau 20 - Composition des mélanges fondus As-Se-Te-S.

Mélanges	Pourcentages atomiques				Températures de fusion	Temps de fusion	Résultats des fusions
	As	Se	Te	S			
base "A"	11,5	85,5	3,0	—	500-550°C	N 24 heures	Verre
S ₁	11,5	84,5	3,0	1,0	"	"	"
S ₂	11,5	83,5	3,0	2,0	"	"	"
S ₃	11,5	80,5	3,0	5,0	"	"	"
S ₄	11,5	75,5	3,0	10,0	"	"	"
S ₅	11,5	70,5	3,0	15,0	"	"	"
S ₆	11,5	65,5	3,0	20,0	"	"	"
S ₇	11,5	55,5	3,0	30,0	"	"	verre à la limite de la cristallisation
S ₈	11,5	45,5	3,0	40,0	"	"	cristallisé
S ₉	11,5	35,5	3,0	50,0	"	"	"
S ₁₀	11,5	—	3,0	85,5	"	"	cristallisation en couches superposées

résultat correspond à ceux de Flashen, Pearson et Northover (46) (47) : sur la fig. 13, nous avons reproduit le domaine de formation du verre, trouvé par ces auteurs, pour le système As-S-Tl et nous avons placé notre composition S_{10} , qui ne contient plus de sélénium, dans ce diagramme. Elle est bien située hors du domaine de formation du verre et dans la zone d'immiscibilité liquide.

4 - Propriétés physiques

4 - 1 Transmission dans l'infrarouge des verres sans oxygène

Après avoir décrit les résultats obtenus avec les verres de notre fabrication, nous présenterons quelques remarques sur les bandes d'absorption parasites et sur le moyen de les éliminer.

4 - 1 - 1) Description de la transmission des verres

a) Cas du verre monoatomique de sélénium

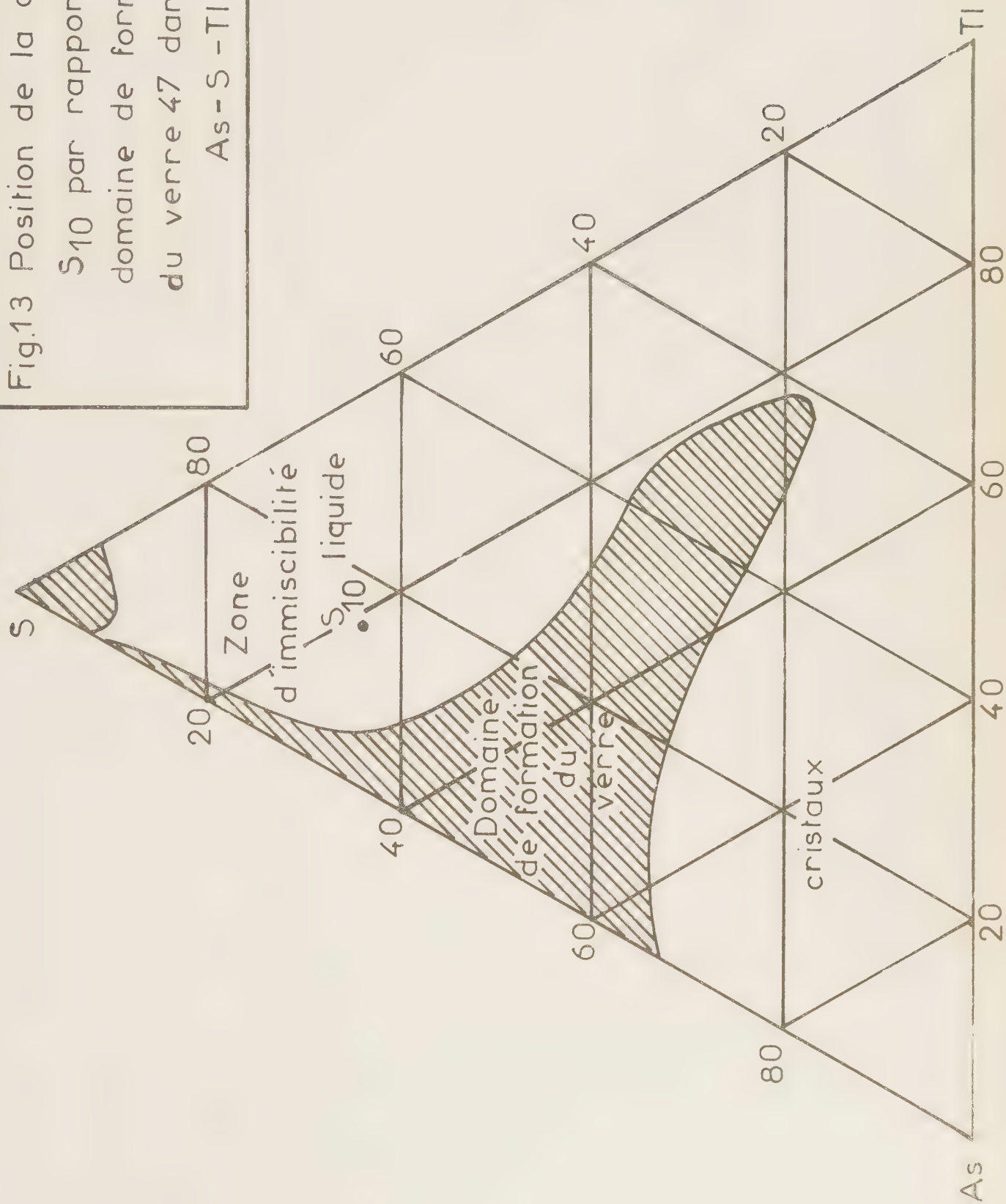
Le verre de sélénium, sous 2,5 mm d'épaisseur, transmet le spectre infrarouge entre 1 et 30μ . La figure 14 montre une partie de la courbe de transmission de ce verre; on y remarque deux bandes d'absorption, une de faible intensité à 13,6 microns et une autre d'intensité plus forte à 20,5 microns. Elles sont dues, selon Gebbie et Cannon (37) aux liaisons Se-Se existant dans le réseau. A titre de comparaison (fig 14-2), nous montrons la courbe obtenue par ces auteurs pour ce même verre.

b) Verres diatomiques

- Verre au pentasulfure d'arsenic.

Nous avons utilisé deux méthodes de préparation de ce verre (voir p.49); sa transmission dépend de la méthode choisie. La fusion faite à partir de As_2S_5 préparé préalablement donne des verres de qualité médiocre, non transparents dans le visible. Les courbes indiquent la présence de fortes bandes d'absorption (fig. 15-2 et 3), probablement dues à des impuretés introduites au cours de la préparation du pentasulfure. Le verre préparé par fusion directe du soufre et de l'arsenic (voir p.) ne montre plus ces fortes bandes; on y remarque seulement quelques bandes d'absorption étroites et de faible intensité ($\approx 15\%$) (fig. 15-1). Il est de couleur rouge-orangé, il commence à transmettre dans le visible (vers $5500 \text{ \AA}$) et sa transmission va jusqu'à environ 13 microns. Elle atteint un maximum de 70%.

Fig.13 Position de la composition
 S_{10} par rapport au
 domaine de formation
 du verre 47 dans le système
 As-S-Tl



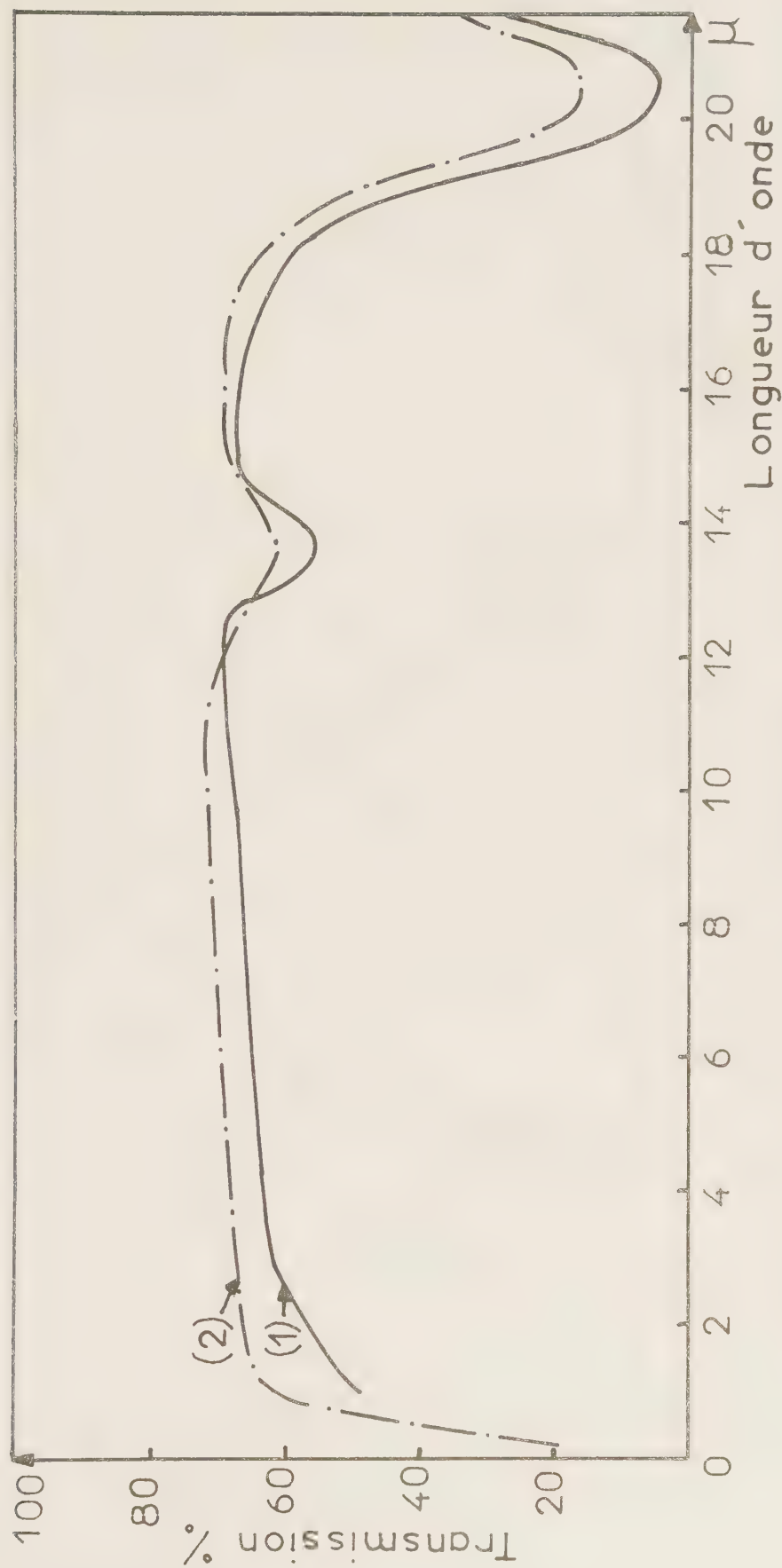


Fig. 14 - Courbes de transmission du verre au sélénium

1) épaisseur: 2,5 mm

2) épaisseur: 1,69 mm courbe obtenue par Gebbie et Cannon (37)

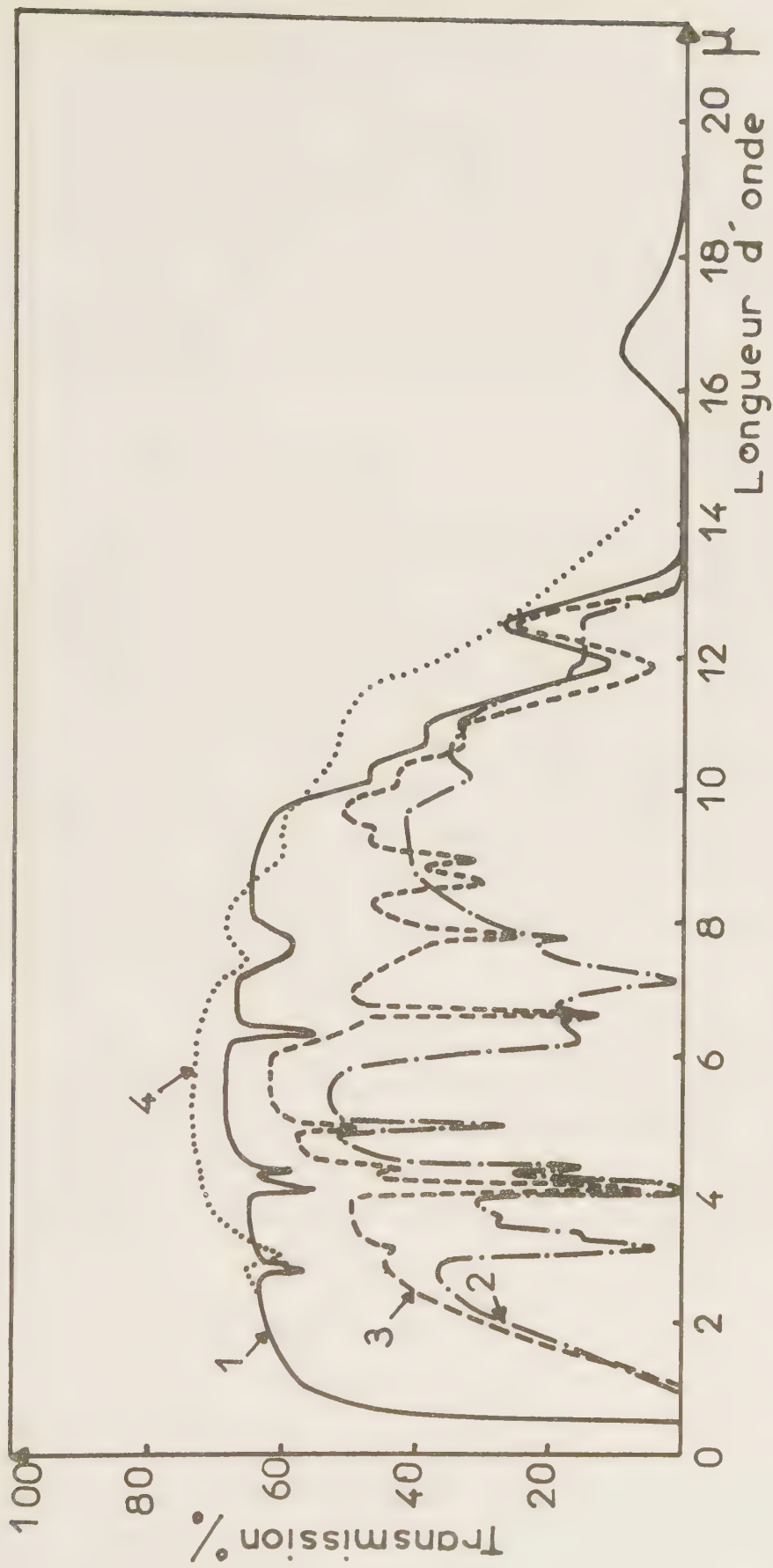


Fig.15- Courbes de transmission de verres au pentasulfure d'arsenic.

1) épaisseur: 2mm, verre obtenu par synthèse directe

2 et 3) épaisseur: 2mm, verre obtenu par fusion de As_2S_5 déjà préparé.

4) épaisseur: 1,3 mm, courbe donnée par Dewulf (42)

- Verre au pentasélénium d'arsenic.

Ce verre transmet, sous 2 mm d'épaisseur, 60% des radiations infrarouges entre 5 et 11 microns (fig. 16)*. On note quatre bandes d'absorption à 9,5 microns, à 12,7 microns, à 15,8 microns et 20,5 microns. Les trois premières sont des bandes parasites dues, selon Kolomietz, à des traces de As_2O_3 , formé à l'aide d'oxygène introduit dans le verre au cours de sa préparation. La bande à 20,5 microns est due aux liaisons Se-Se, qui existent aussi dans ce verre. On ne retrouve pas ici la bande à 13,6 microns de ces mêmes liaisons, car étant de faible intensité, elle est masquée par la bande à 12,7 microns d'intensité beaucoup plus forte.

c) Verres triatomiques

Nous nous sommes intéressé au système As-Se-Tl dans lequel nous obtenons des échantillons qui transmettent, sous 2 mm d'épaisseur, 70% des radiations infrarouges à partir d'une longueur d'onde comprise entre 2 et 5 microns, jusqu'à 11,5 μ environ. La transmission commence en général entre 1 et 3 microns et s'annule vers 20 microns. On retrouve les bandes d'absorption à 9,5 ; 12,7 et 15,8 microns rencontrées sur la courbe du pentasélénium d'arsenic ; la présence de ces bandes n'étant pas commune à tous les verres préparés à partir d'une même composition (fig. 17), ceci confirme l'hypothèse qu'elles sont dues à des impuretés. On retrouve aussi les bandes d'absorption à 13,6 et 20,5 microns dues aux liaisons Se-Se, la première de faible intensité étant parfois masquée par la bande à 12,7 microns.

Parmi ces verres, certains ont une bande de transmission restreinte : ils coupent le proche infrarouge, puisqu'ils transmettent entre environ 4 et 20 microns ou entre environ 9 et 20 microns (fig. 18) ; l'un d'entre eux, le spécimen "A" a fait l'objet d'études spéciales, destinées à améliorer ses propriétés mécaniques et thermiques sans modifier sensiblement sa transmission (voir p. 48).

d) Cas des verres à quatre atomes

- Verres As-Se-Tl-Si

La fig. 19 montre les courbes de transmission, sous 2 mm d'épaisseur, de quelques-uns des verres de ce système. Les échantillons Si_1 (0,5% Si) et Si_2 (1% Si) ont une courbe de transmission voisine de celle du verre "A", débutant

* Sur cette fig. 16 on montre aussi à titre de comparaison la courbe obtenue par Dewulf pour ce même verre.

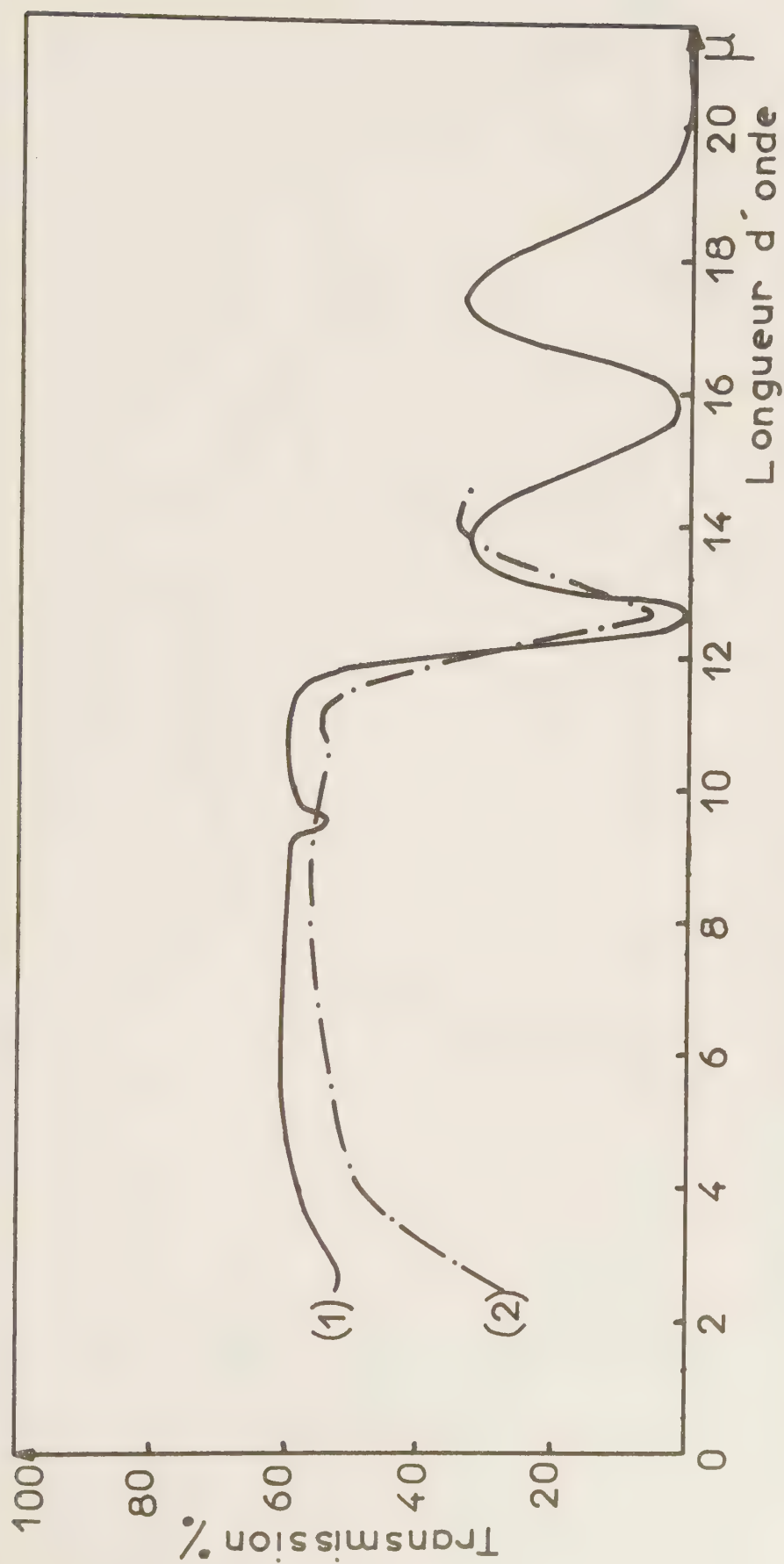


Fig.16 - Courbes de transmission du verre au pentaséléniure d'arsenic.

1) épaisseur : 2 mm

2) épaisseur : 1 mm - courbe donnée par Dewulf (42)

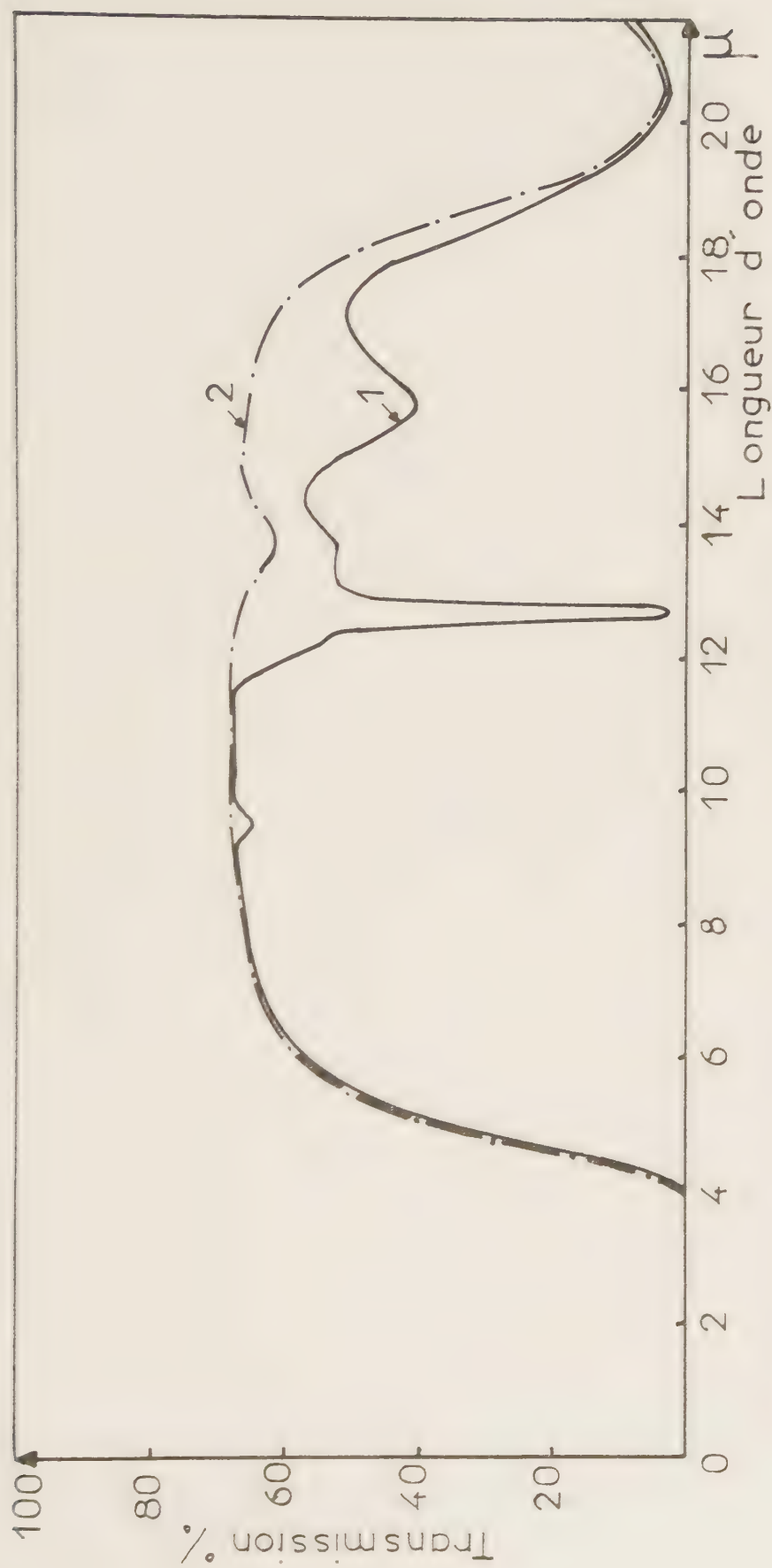


Fig.17- Courbes de transmission du verre "A" (As - Se - Tl)

- 1) avec bandes d'absorption parasites
- 2) sans bandes d'absorption parasites

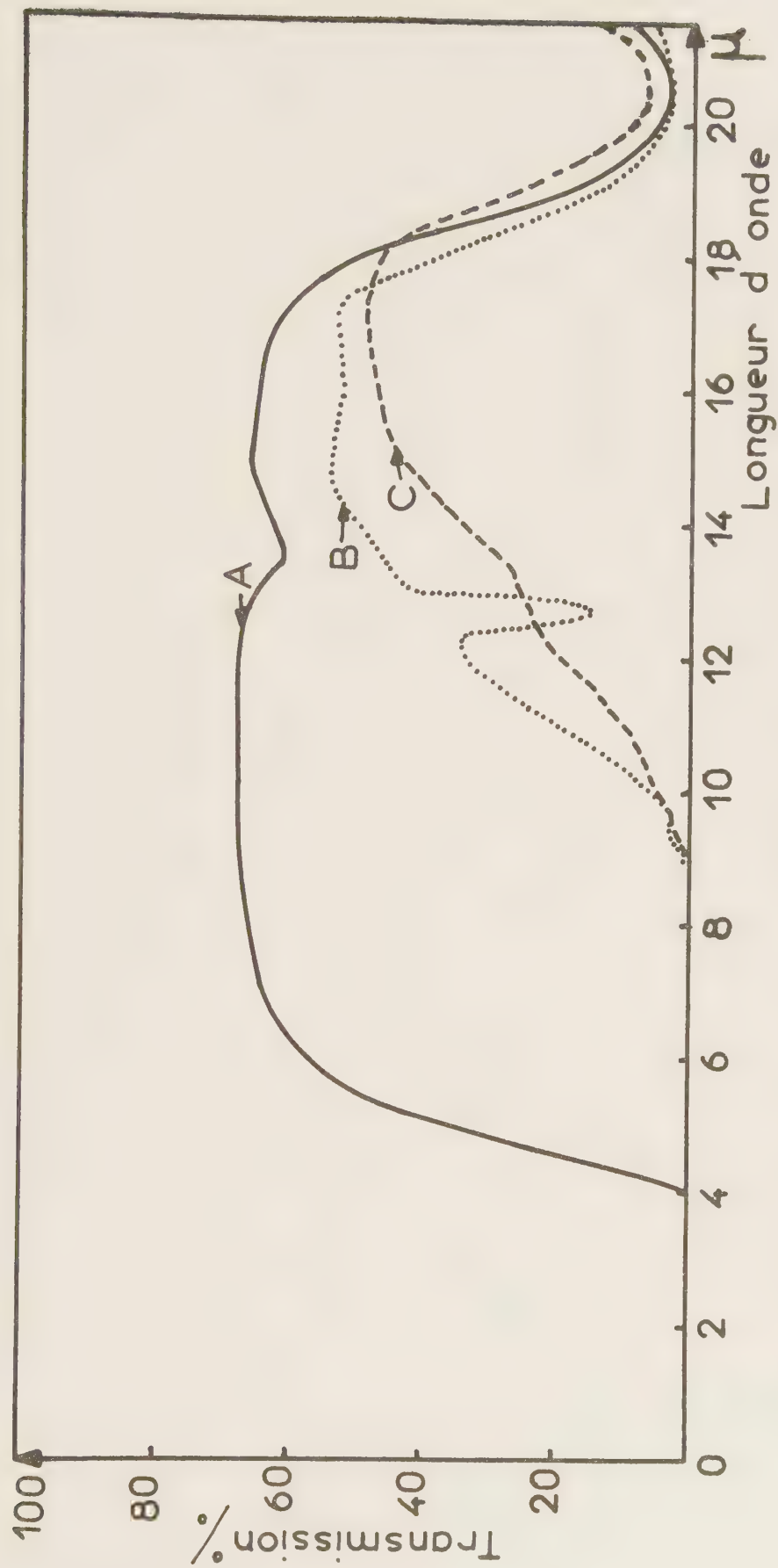


Fig. 18- Courbes de transmission des verres A, B, C du diagramme ternaire As Se Tl.
épaisseur : 2mm.

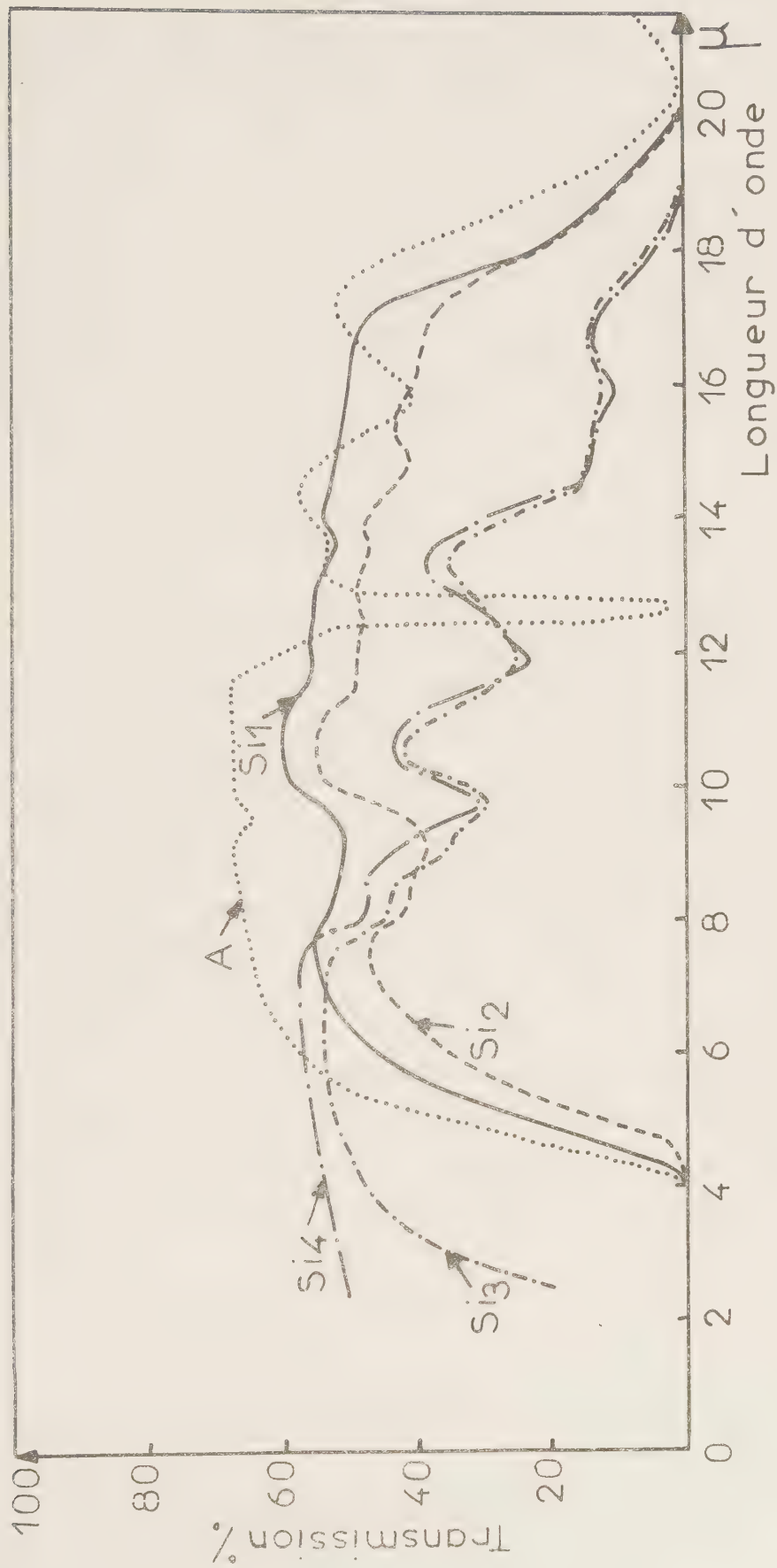


Fig.19_ Courbes de transmission de verres As-Se-Tl-Si
épaisseur : 2 mm .

entre 4 et 5 microns, finissant aux environs de 20 microns. Les verres Si_3 à Si_6 (5 à 10% de Si)* transmettent en dessous de 4 microns ; sur les courbes on retrouve la bande d'absorption à 20,5 microns due aux liaisons Se-Se. On remarque aussi une large bande d'absorption entre 8 et 10 microns et deux autres bandes à 11,9 et 15,9 μ ; elles sont probablement dues à des traces de SiO_2 présentes dans le verre. On note en effet l'analogie entre ces trois bandes d'absorption et celles qui existent dans le spectre de la silice vitreuse et de la cristobalite α : une bande double vers 8,5 et 9 microns, une autre à 12,5 une troisième à 16,2 microns (87). De plus, ces bandes d'absorption augmentent d'intensité avec la quantité de silicium : la bande large entre 8 et 10 microns est déjà visible sur les courbes de transmission des verres Si_1 et Si_2 , les deux autres à 11,9 et 15,9 microns ne se distinguent vraiment qu'à partir du verre Si_3 .

- Verres As-Se-Tl-Ge

La figure 20 montre les courbes de transmission de plusieurs de ces verres ; G_1 (1% Ge) a une échelle de transmission voisine de celle du verre "A", mais sa transmission maximale atteint à peine 60% sous 2 mm d'épaisseur. Les autres verres G_2 à G_5 (5 à 10% de Ge)* transmettent en dessous de 4 microns, mais sont peu transparents : maximum 40%, sous 2 mm d'épaisseur, entre 5 et 10 microns. Outre la bande d'absorption à 20,5 microns due aux liaisons Se-Se, on distingue deux autres bandes à 11,6 et 13,3 microns, qui peuvent être attribuées à des traces d'oxyde de germanium dans le verre ; le spectre infrarouge du dioxyde de germanium vitreux montre en effet une forte bande d'absorption à 11,3 microns (87) et la bande à 13,3 microns peut être comparée à celles qui ont été observées à 13,1 et 13 microns sur les courbes de verres Ge-S, Ge-P-S, Ge-Se et attribuées par Hilton et Jones (67) aux liaisons Ge-O. Les deux bandes en question à 11,6 et 13,3 microns augmentent d'ailleurs en intensité avec la quantité de germanium et pour les verres G_2 à G_5 (5 à 10% de Ge), ces deux bandes d'absorption, bien qu'encore distinctes, tendent à se confondre en une large bande unique.

- Verres As-Se-Tl-Sb

Les verres de ce type (fig. 21) ont des courbes de transmission assez semblables à celles du verre "A" : les verres Sb_1 , Sb_2 , Sb_4 , Sb_5 , Sb_8 * transmettent entre 5-6 et $\approx$ 20 microns, la bande est donc légèrement raccourcie vers les basses longueurs d'onde et la transmission a parfois tendance, au début, à augmenter moins vite que pour le verre "A", mais elle atteint toujours un maximum voisin de 70% sous 2 mm d'épaisseur. Les autres verres Sb_6 et Sb_9 * qui

* Les courbes de transmission de certains de ces verres ne sont pas reportées sur la figure correspondante, elles sont assez voisines des courbes dessinées et leur reproduction surchargerait trop la figure.

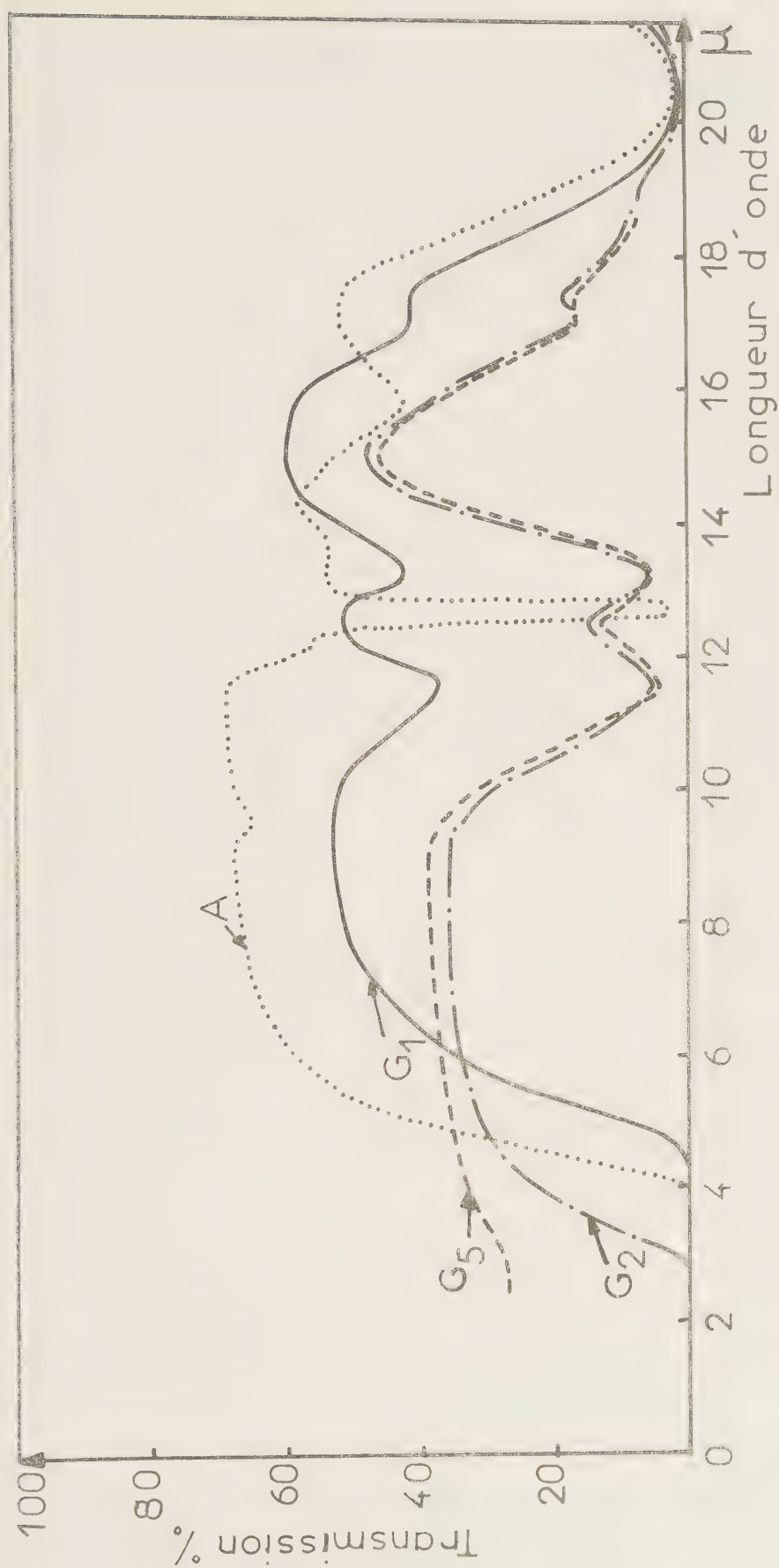


Fig. 20—Courbes de transmission de verres As-Se-Tl-Ge
épaisseur : 2mm.

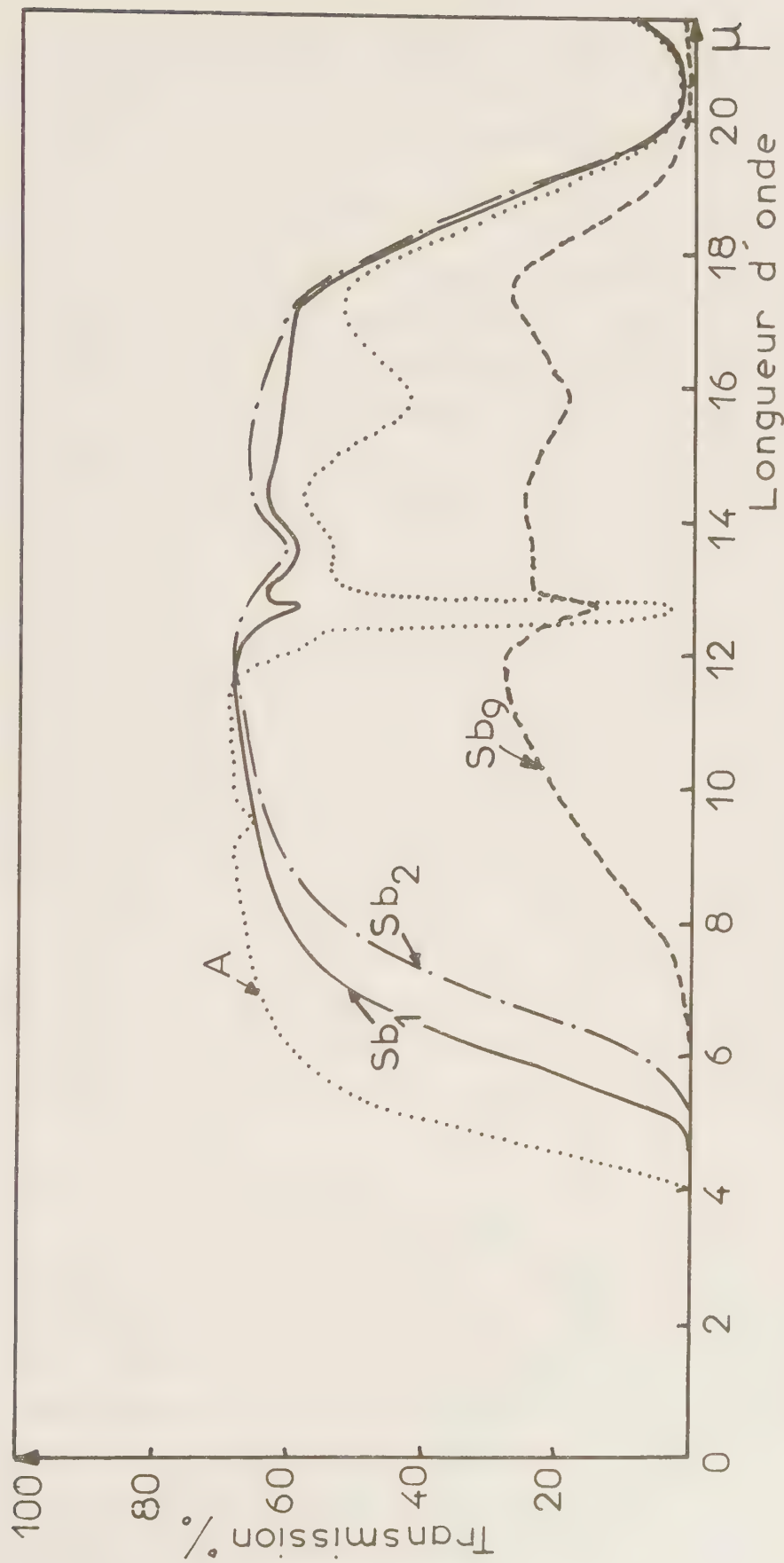


Fig.21 – Courbes de transmission de verres As-Se-Tl-Sb
épaisseur : 2 mm.

contiennent le plus d'antimoine ($> 5\%$) sont plus absorbants : les courbes débutent au-delà de 6 microns et la transmission maximale dépasse rarement 50% sous 2 mm d'épaisseur.

Sur les courbes on observe les bandes à 13,6 et 20,5 microns dues aux liaisons Se-Se, par contre, les bandes à 9,5 ; 12,7 et 15,8 microns dues aux liaisons As-O, sont généralement absentes ou fortement atténuées.

- Verres As-Se-Tl-Te

Tous les verres de ce système transmettent dans l'infrarouge (fig. 22) T_1 a une courbe* voisine de celle de "A", puis, lorsque la quantité de tellure augmente au dépend de celle de sélénium, le seuil d'absorption a tendance à se déplacer vers les courtes longueurs d'onde: il descend jusqu'à 1,15 microns pour le verre T_4 et T_5^{**} remonte un peu jusqu'à 1,35 microns pour le verre T_7 . La transmission maximale atteinte suit une loi de même type, elle augmente du verre de base au verre T_2 , puis les échantillons redeviennent plus absorbants.

Sur les courbes de transmission on distingue les bandes d'absorption à 13,6 microns et 20,5 microns dues aux liaisons Se-Se ; on remarque aussi les bandes parasites à 9,5 ; 12,7 et 20,5 microns dues aux liaisons As-O. Comme dans beaucoup des verres précédents, ces bandes n'existent pas sur les courbes de tous les échantillons. Sur la courbe du verre de base "A" sans tellure, la bande à 12,7 microns a une forte intensité (la transmission descend de 65% environ à 3,5%) tandis que la bande à 15,8 microns, assez large, est moins intense (de 65%, on descend à 42%) ; l'addition de tellure provoque une atténuation de l'intensité de la bande à 12,7 microns, au contraire, la bande à 15,8 microns augmente en largeur et en intensité du verre de base au verre T_7 ; l'action conjuguée de ces deux bandes finit par masquer totalement la bande à 13,6 microns des liaisons Se-Se, à partir du verre T_6 on ne la distingue plus.

- Verres As-Se-Tl-S

Comme le verre "A" sans soufre, les verres S_1 à S_5 (de 1 à 15% de S) commencent à transmettre entre 4 et 5 microns (fig. 23); ils atteignent une transmission maximale de 65 à 70% sous 2 mm d'épaisseur. On distingue les bandes d'absorption à 13,6 et 20,5 microns dues aux liaisons Se-Se et si l'on observe encore la bande à 12,7 microns due aux liaisons As-O, elle est fortement atténuée sur les courbes des verres S_1 (1% de S) et S_2 (2% de S) et elle n'apparaît pratiquement plus à partir du verre S_3 (5% de S) car, avec la bande

* Toutes ces courbes ont été tracées à l'aide d'échantillon de 2 mm d'épaisseur.

** Voir note * page précédente.

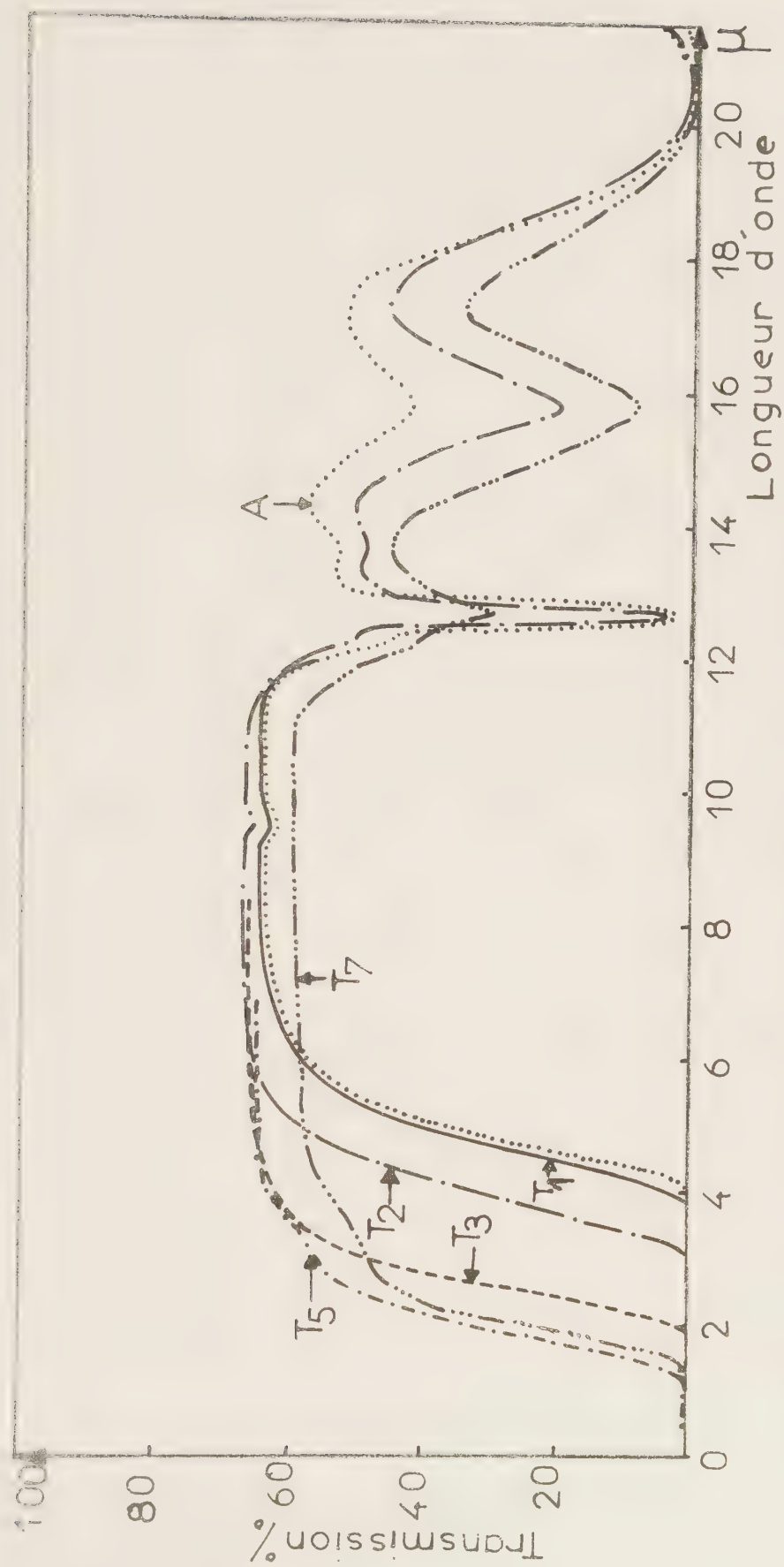


Fig. 22 - Courbes de transmission de verres As-Se-Tl-Te
épaisseur : 2mm

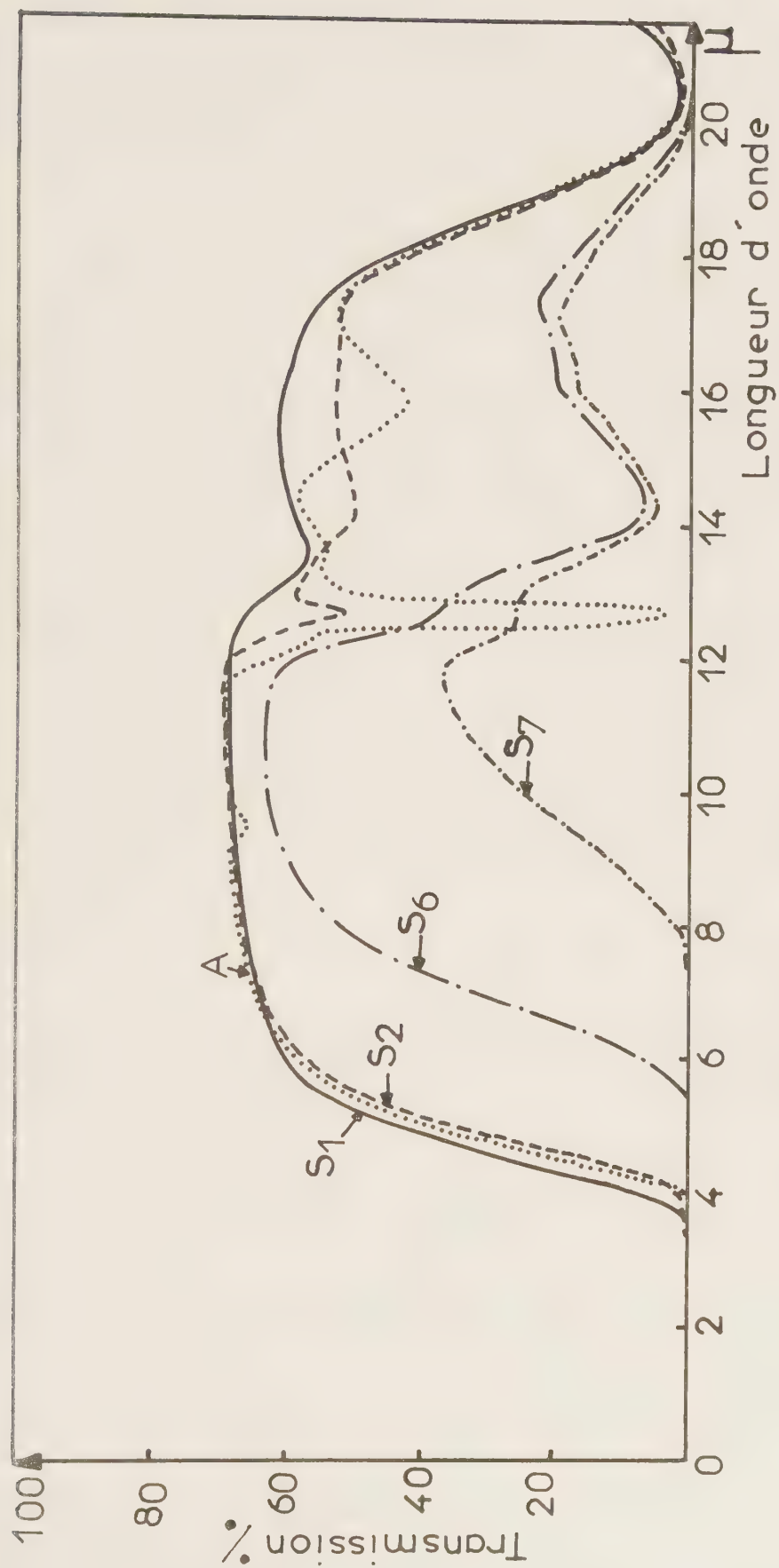


Fig.23 - Courbes de transmission de verres As - Se - Tl - S
épaisseur : 2mm .

d'absorption à 13,6 microns, elle est remplacée ou masquée par une autre bande large à 14,3 microns, dont on précisera plus loin la nature. L'intensité de cette bande d'absorption augmente avec la quantité de soufre. La courbe du verre S_6 sous 2 mm d'épaisseur débute au-delà de 5 microns et elle n'atteint que 63%, le verre S_7 (30% de soufre) transmet encore moins : 35% au maximum sous 2 mm d'épaisseur, probablement parce que sa composition est proche de la limite du domaine de formation du verre dans ce système (voir p. 53).

Nous avons cherché à expliquer l'existence de la bande importante à 14,3 microns. Les deux bandes d'absorption à 13,6 et surtout 20,5 microns sur la courbe de transmission du verre "A", sont dues (voir p. 60), aux liaisons Se-Se existant dans la structure de ce réseau ; or, les verres S_1 à S_7 sont obtenus en remplaçant dans la composition du verre "A", des atomes de sélénium par des atomes de soufre ; comme ces deux éléments font partie du même groupe VIa du tableau périodique, il est probable qu'ils jouent des rôles analogues dans la formation des nouveaux réseaux, le soufre pouvant prendre la place de l'un ou des deux atomes de sélénium dans les liaisons Se-Se, en formant de nouvelles liaisons S-Se ou S-S de même type. Si cette hypothèse est exacte, ces nouvelles liaisons doivent, sur les courbes de transmission des verres S_1 à S_7 , donner naissance à de nouvelles bandes d'absorption, dont les fréquences doivent être supérieures à celles qui correspondent aux liaisons Se-Se, puisque dans celles-ci, nous remplaçons un ou deux atomes vibrants par d'autres de masse plus faible. Nous calculons ces nouvelles fréquences, en utilisant la formule donnée page 5

$$\nu = A (\mu r^3)^{-\frac{1}{2}}$$

Si ν et ν' sont les fréquences d'absorption de deux groupements dans le même état électrique, on aura :

$$\frac{\nu'}{\nu} = \frac{\lambda}{\lambda'} = \left[\frac{\mu r^3}{\mu' r'^3} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

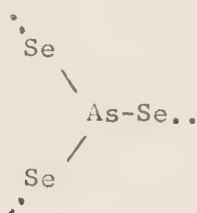
sachant que les rayons de covalence du soufre et du sélénium sont respectivement :

$$r_{Se} = 1,17 \text{ \AA} \quad (11) \quad \text{et} \quad r_S = 1,04 \text{ \AA} \quad (11)$$

les valeurs de r et μ pour les différentes liaisons dont il est question plus

" λ et λ' longueurs d'onde des bandes d'absorption.

En présence d'un excès de sélénium, l'arsenic réagit avec celui-ci pour donner des unités structurales $\text{AsSe}_{3/2}$ (89)



soit au point de vue des liaisons :



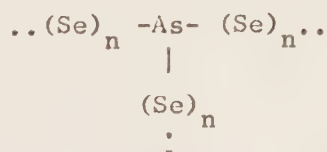
compte tenu des valeurs des énergies de rupture de ces liaisons (89)



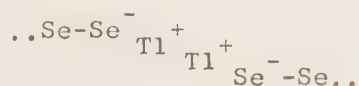
la réaction (1) s'accompagne d'un dégagement de chaleur :

$$(-\Delta H_{298}^{\circ})_1 = 54 \text{ kcal/mole}$$

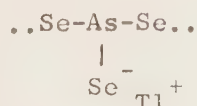
La plupart des verres arsenic-sélénium sont formés par cette réaction et sont constitués (90) par des groupements trigonaux $\text{AsSe}_{3/2}$, liés entre eux par les chaînes d'atomes de sélénium excédentaires :



cette structure n'existant que si le rapport $(\text{Se})/(\text{As})$ entre le nombre d'atomes de sélénium et le nombre d'atomes d'arsenic, dans le verre, est supérieur à 1,5. Pour constituer le verre "A", introduisons du thallium dans ce réseau ; il y a alors rupture de chaînes de sélénium et formation de groupes polaires (91)



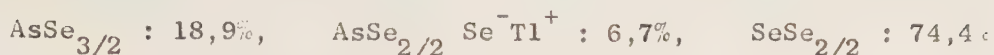
et dans ce verre "A", un nouveau type d'unité structurale apparaît :



noté $\text{AsSe}_{2/2} \text{Se}^{-} \text{Tl}^{+}$. La composition en pourcentage atomique du verre "A" étant :



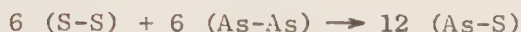
trois types d'unités structurales existent dans son réseau :



ajoutons maintenant du soufre pour former les verres S_1 à S_7 ; à la réaction (1) (voir p. 73) s'en ajoute une deuxième :



ou



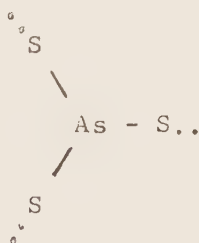
l'énergie de rupture de la liaison S-S étant de 65 kcal/mole, la réaction (2) entraîne un dégagement de chaleur :

$$(-\Delta H_{298}^{\text{O}})_2 = 66 \text{ kcal/mole}$$

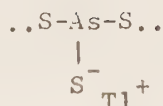
et puisque :

$$(-\Delta H_{298}^{\text{O}})_2 > (-\Delta H_{298}^{\text{O}})_1$$

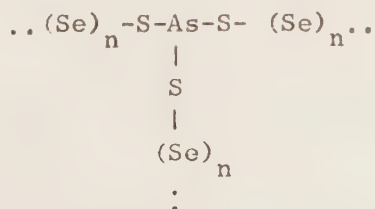
c'est le soufre qui en priorité se combine à l'arsenic pour donner des unités structurales $\text{AsS}_{3/2}$:



ou même $\text{AsS}_{2/2} \text{S}^- \text{Tl}^+$ (92)

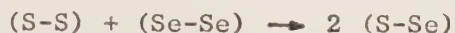


les atomes de sélénium se placent après les atomes de soufre, reliant entre elles les unités structurales $\text{AsS}_{3/2}$ ou $\text{AsS}_{2/2} \text{S}^- \text{Tl}^+$



et éventuellement achèvent de saturer l'arsenic et le thallium, s'il n'y a pas

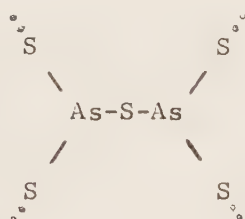
assez de soufre. On voit donc comment se forment les liaisons S-Se, au voisinage des atomes d'arsenic ; si l'on écrit la réaction de formation de cette liaison :



compte tenu des énergies de rupture de ces liaisons, l'enthalpie de cette réaction est nulle :

$$\Delta H_{298}^0 \approx 0$$

Par conséquent, c'est la différence d'enthalpie entre les réactions (1) et (2) qui conditionne la structure du réseau. D'autre part, dans la nouvelle structure décrite plus haut, il n'y a pas de liaison S-S, c'est pourquoi la bande d'absorption correspondante à 10,9 microns n'apparaît pas sur les courbes de transmission. Il ne peut y avoir non plus côte à côte deux unités structurales $AsS_{3/2}$:



Par contre, il y a toujours des liaisons Se-Se, c'est pourquoi la bande d'absorption à 20,5 microns existe toujours sur les courbes de transmission des verres. Ces remarques ne sont valables que si le rapport (S)/(As) reste inférieur à 3, ce qui, pour nos verres As-Se-Tl-S, représente un pourcentage maximum en atome de soufre égal à 34,5% (%As = 11,5); or, le dernier verre S_7 (30% de S) n'atteint pas encore ce chiffre, mais comme il s'en approche, sa structure doit être perturbée par rapport à celle des autres verres S_1 à S_6 , ce qui se traduit par la baisse de transmission de ce verre (voir fig. 23). On notera aussi que les mélanges S_8 (40% de S), S_9 (50% de S) et S_{10} (85,5% de S) (voir tableau 20), contenant plus de 34,5% de soufre, ne donnent plus de verre.

4 - 1 - 2) Quelques remarques au sujet des bandes parasites et de leur élimination.

Nous avons observé sur les courbes de transmission de beaucoup d'échantillons, l'existence de bandes d'absorption parasites dues à la présence, dans le réseau, d'oxygène lié aux constituants des verres. Nous avons cherché à supprimer ces bandes par différentes méthodes.

A) Nous avons envisagé trois causes possibles d'introduction d'oxygène dans le verre :

- a) Oxygène résiduel dû au vide insuffisamment poussé au moment du scellement des tubes.
- b) Contamination des verres due aux supports.
- c) Altération des matières premières au cours de leur manipulation ou après un certain temps de conservation.

Nous avons essayé d'en déterminer le rôle respectif et nous avons proposé des solutions pour les éliminer.

a) Influence de la pression de scellement.

Celle-ci ne semble pas jouer un grand rôle : en essayant d'améliorer le vide dans les tubes lors du scellement, nous n'avons pas constaté d'amélioration dans la transmission des verres. Toutefois nous n'avons pas descendu le vide en dessous de 10^{-3} torr.

b) Contamination des verres due aux supports.

Elle peut se faire de deux manières :

- par le passage direct, dans le liquide verrogène, d'atomes d'oxygène ou d'impuretés oxygénées (groupements OH, molécules d'oxydes) arrachées au réseau vitreux du tube.
- par le dégazage des tubes pendant le chauffage de la fusion ; il s'agit cette fois d'oxygène adsorbé par le verre du tube et non plus d'oxygène lié chimiquement au réseau.

La distinction entre ces deux formes d'oxydation est assez difficile et dans les études qui suivront nous ne ferons pas la différence.

Nous avons cherché d'abord s'il existait un support spécialement approprié pour ce genre de fusion. Dans nos premières expériences, les tubes en silice vitreuse avaient semblé donner de meilleurs résultats que les tubes en "Pyrex", mais ceci n'a pu être confirmé ; quel que soit le support employé : verre "Pyrex", "Vycor", silice vitreuse transparente de deux genres différents, les courbes de transmission étaient pratiquement toutes identiques, avec les bandes d'absorption à 9,5 ; 12,7 et 15,8 microns.

Pour remédier au problème du dégazage, nous avons expérimenté une méthode proposée par Savage et Nielsen (52) : nous avons fait le vide dans les tubes tout en les chauffant, avant de les remplir avec les matières premières et de les sceller pour la fusion. Par ce moyen, nous avons effectivement obtenu,

occasionnellement, des verres sans bandes d'absorption parasites ; mais la méthode ne semble avoir de l'intérêt que si l'on est certain de pouvoir introduire ensuite dans les tubes des produits rigoureusement purs, non contaminés.

c) Altération des matières premières au cours de leur manipulation ou après un certain temps de conservation.

Les produits très purs utilisés pour la préparation de nos verres, s'oxydent au bout d'un certain temps de conservation habituelle à l'air dans des récipients bouchés. Le sélénium par exemple est présenté sous forme de perles, lesquelles, brillantes au début, se ternissent peu à peu ensuite. L'arsenic, quoiqu'étant pris sous forme amorphe considérée comme inoxydable à l'air (arsenic β), s'altère aussi : des fusions de pentaséléniure d'arsenic faites avec de l'arsenic β fraîchement livré ont donné de bien meilleurs résultats que d'autres fusions effectuées avec le même arsenic β conservé durant un certain temps. Le thallium est encore plus difficile à conserver intact : ce métal mou est fourni en baguettes cylindriques, d'environ 10 mm de diamètre, protégées de l'oxydation par des gaines hermétiques en matière plastique que l'on doit ouvrir. De plus, lorsqu'on coupe une barre à l'air libre, la section, d'abord brillante, se ternit presque instantanément et se recouvre d'une pellicule d'oxyde : on ne peut transférer le métal de sa gaine en plastique jusque dans le tube de fusion, sans qu'il soit partiellement oxydé.

Pour faciliter les réactions de fusion, il est utile de réduire en poudre ou au moins en fins morceaux, les constituants des mélanges ; or, la finesse des particules accroît la surface d'attaque.

Toutes ces observations montrent qu'il est pratiquement impossible, dans l'air, de conserver aux constituants leur pureté initiale, c'est pourquoi nous avons cherché à contrebalancer les effets de l'oxydation.

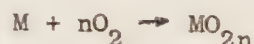
B) Solutions proposées.

a) Généralités

Nous constatons que de toutes les causes possibles d'introduction d'oxygène dans le verre, c'est l'altération des matières premières, qui semble jouer le rôle prépondérant, les autres facteurs, tel le dégazage des tubes, n'intervenant qu'en second lieu. La solution proposée s'attaque en même temps à toutes les causes d'oxydation.

Nous sommes partis d'une méthode suggérée par Hilton et Jones (61) et Nous l'avons développée. Elle est basée sur des considérations thermodynamiques : connaissant la cause des bandes d'absorption, c'est-à-dire la nature exacte des liaisons formées par l'oxygène, par exemple dans notre cas As-O, nous ajoutons au mélange un corps M susceptible de donner avec l'oxygène des liaisons plus stables, qui n'introduisent pas de bandes d'absorption nuisibles, les liaisons As-O sont remplacées par les liaisons M-O.

Considérons une réaction d'oxydation :



où M est un élément quelconque ; cette réaction a lieu, à température donnée, dans le sens indiqué, si l'enthalpie libre ΔG de formation de l'oxyde MO_{2n} est négative à cette température ; de plus, la connaissance de la relation $\Delta G = f(T)$ (où T est la température absolue) permettra de prévoir comment évolue, en fonction de la température, le sens de la réaction. Rappelons comment on établit une telle relation et sous quelle forme elle se présente.

D'après les lois fondamentales de la thermodynamique :

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

où ΔG_T est la variation d'enthalpie libre, pour la réaction, à la température T

ΔH_T " d'enthalpie " "

ΔS_T " d'entropie " "

T la température absolue.

Chacune des deux fonctions ΔH_T et ΔS_T se calculent au moyen des relations :

$$\Delta H_T = \Delta H_O^{298} + \int_{298}^T \Delta c_p dT$$

$$\Delta S_T = \Delta S_O^{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

où ΔH_O^{298} et ΔS_O^{298} représentent les variations d'enthalpie et d'entropie standard (à la température ambiante : 298°K et la pression normale : 760 mm de mercure), Δc_p la variation des chaleurs spécifiques à pression constante, pour les corps de la réaction.

Cette dernière variable Δc_p peut s'exprimer par des formules empiriques, en fonction de la température absolue :

$$\Delta c_p = \Delta a + (\Delta b \cdot 10^{-3}) T + (\Delta c \cdot 10^{-6}) T^2 + \frac{\Delta d \cdot 10^5}{T}$$

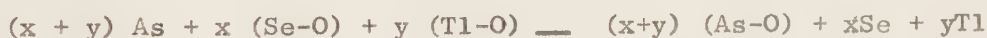
A partir de cette dernière formule on peut revenir à ΔG_T :

$$\begin{aligned} \Delta G_T = \Delta H_O^{298} - (2,303 \Delta a) T \log T - 1/2 (\Delta b \cdot 10^{-3}) T^2 - 1/6 (\Delta c \cdot 10^{-6}) T^3 \\ - \frac{1/2 (\Delta d \cdot 10^5)}{T} - T \Delta (B-a) + \Delta A \end{aligned}$$

Glassner (93) a dressé un tableau des constantes ΔH_O^{298} , Δa , Δb , Δc , Δd , ΔA , $\Delta (B-a)$, pour les réactions de formation des oxydes de tous les éléments ; à l'aide de ces valeurs nous calculons ΔG à chaque température afin d'établir, pour chaque oxyde qui nous intéresse, la courbe $\Delta G = f(T)$. En pratique nous traçons sur un même graphique, en fonction de la température, les variations de l'enthalpie libre de formation de l'oxyde par atome d'oxygène, c'est à dire l'enthalpie libre correspondant à l'établissement d'une liaison M-O (fig. 24).

Si nous comparons plusieurs liaisons de ce type, la plus stable, à une température donnée, est celle pour laquelle l'enthalpie libre de formation est la plus négative.

Examinons alors le verre "A" du système As-Se-Tl ; la figure 24 nous montre que dans une zone de température comprise entre la température ambiante ($\approx 300^\circ K$) et $1500^\circ K$ la liaison As-O est toujours plus stable que les liaisons Se-O et Tl-O. Au cours de la fusion des verres, l'arsenic va réduire les traces d'oxydes des autres éléments SeO_2 , Tl_2O_3 suivant une réaction :



la variation d'enthalpie libre correspondante :

$$\Delta G = (x + y) \Delta G_{As-O} - x \Delta G_{Se-O} - y \Delta G_{Tl-O}$$

est négative d'après la figure 24 ; la réaction a donc bien lieu dans le sens indiqué.

Ainsi, l'oxygène, qu'il provienne des matières premières ou d'un dégazage des tubes, se retrouve, dans le verre, lié à l'arsenic ; c'est donc bien la liaison As-O qui est responsable des bandes d'absorption parasites à 9,5 ; 12,7 et 15,8 microns*.

* Ce résultat est en bon accord avec ceux de Miller et Wilkins (94), leur courbe de transmission dans l'infrarouge, d'une émulsion de As_2O_3 cristallin dans le Nujol montre en effet 3 bandes d'absorption à 9,6 - 12,6 et 15 microns.

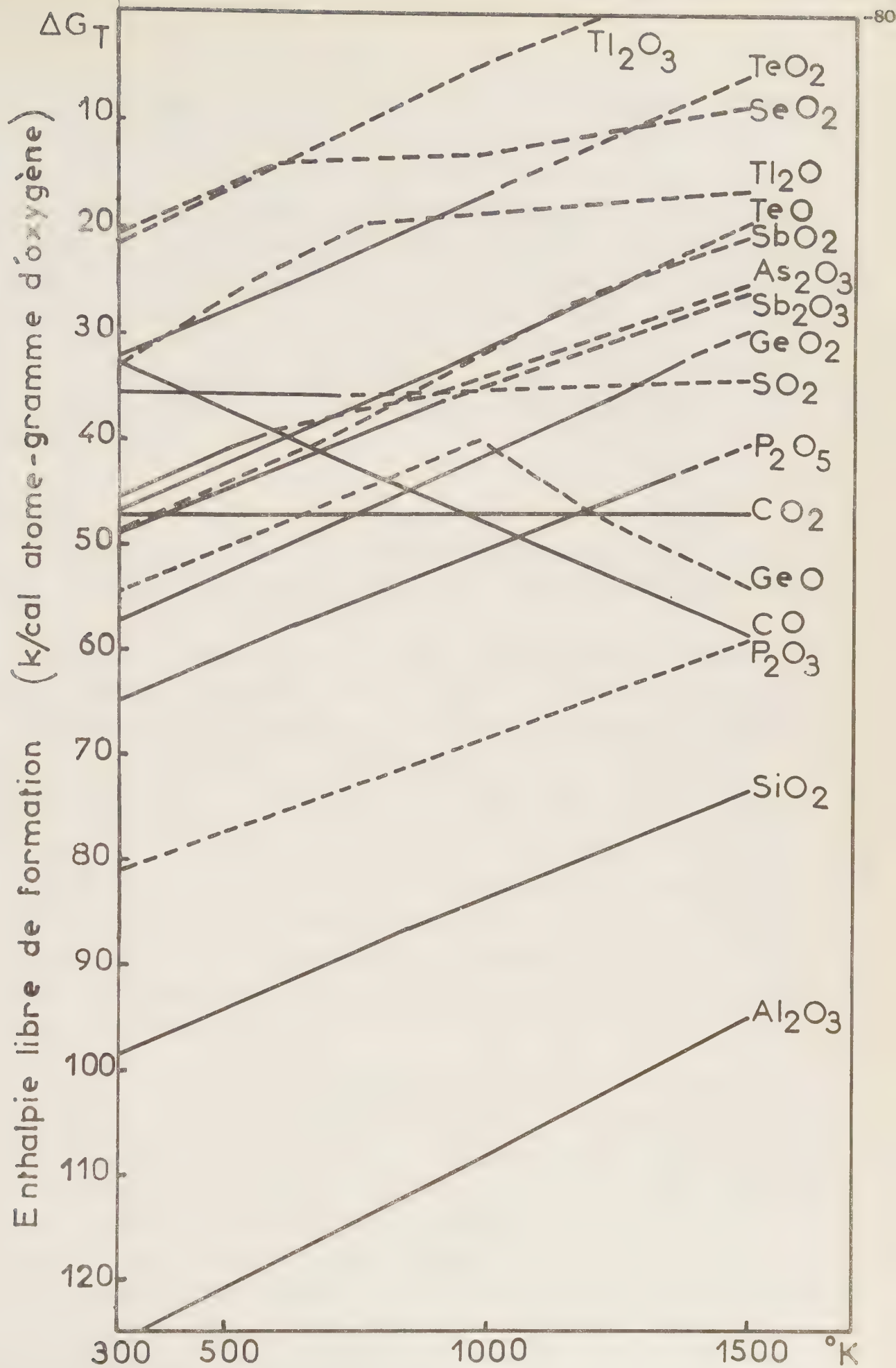


Fig.24.-Evolution en fonction de la température de l'enthalpie libre de formation des oxydes indiqués, valeurs rapportées à 1 atome d'oxygène.

Si l'on modifie la composition du verre "A" en y ajoutant un corps M formant avec l'oxygène une liaison M-O plus stable que la liaison As-O, c'est-à-dire un corps pour lequel $\Delta G_{M-O} < \Delta G_{As-O}$, c'est ce corps M qui va se lier à l'oxygène ; et puisque les liaisons As-O n'existeront plus, les bandes parasites correspondantes auront disparu. Il suffira donc de choisir cet élément M, tel que la liaison M-O donne, dans la zone de longueur d'onde comprise entre 4 et 20 microns, des bandes d'absorption de faible intensité ou même pas de bande du tout. Les courbes (fig. 24) indiquent que l'élément M doit être choisi parmi les corps simples suivants : antimoine, germanium, phosphore, carbone, silicium, aluminium et dans un certain domaine de température, le soufre.

b) Résultats

Au paragraphe 4.1.1.d, nous avons vu les résultats obtenus avec le silicium, le germanium, l'antimoine et le soufre, nous en donnons ici le résumé.

Dans les verres contenant 0,5 et 1% de silicium, la liaison Si-O donne une bande large de faible intensité entre 8 et 10 microns (cas des verres Si_1 et Si_2 fig.19 p.64 ; dans les verres contenant 1% et moins de germanium, la liaison Ge-O donne deux bandes de faible intensité à 11,6 et 13,3 microns (cas du verre G_1 fig. 20), et du verre G'_1 de composition : 10,54 As, 86,04 Se, 3,02 Tl, 0,40 Ge, dont nous comparons ici la courbe de transmission avec celle d'un échantillon du verre "A" ayant les bandes à 9,5 ; 12,7 et 15,8 microns (fig. 25). Rappelons qu'il ne faut pas ajouter plus de 1% en atome de silicium ou de germanium, sinon la transmission du verre "A" (entre ≈ 4 et 20 microns) serait par trop modifiée les autres verres transmettent en dessous de 4 microns et les nouvelles bandes d'absorption prendraient trop d'importance (voir fig.19 et 20 p.64 et 66 courbes de transmission des verres Si_3 et Si_4 , Ge_2 et Ge_5).

L'antimoine donne des résultats différents de ceux du silicium et du germanium, il supprime les bandes à 9,5 ; 12,7 et 15,8 microns ou diminue leur intensité, sans donner naissance à de nouvelles bandes d'absorption. Sur les 14 verres préparés, de compositions différentes ou non, les bandes parasites n'ont été totalement éliminées que sur les courbes de transmission de 5 d'entre-eux p.67 fig. 21 : Sb_2). Sur les courbes de 4 autres, ces bandes ont vu leur intensité diminuer considérablement: la baisse de transmission correspondante est inférieure à 10% (fig. 21 : Sb_1). Pour trois autres échantillons, les bandes parasites sont un peu plus importantes, mais ils transmettent encore plus de 30% sous 2 mm d'épaisseur, à 12,7 microns (la bande d'absorption d'intensité la plus forte sur les courbes du verre "A" normal) ; seuls deux verres sur les 14 n'ont pas vu leurs courbes de transmission améliorées.

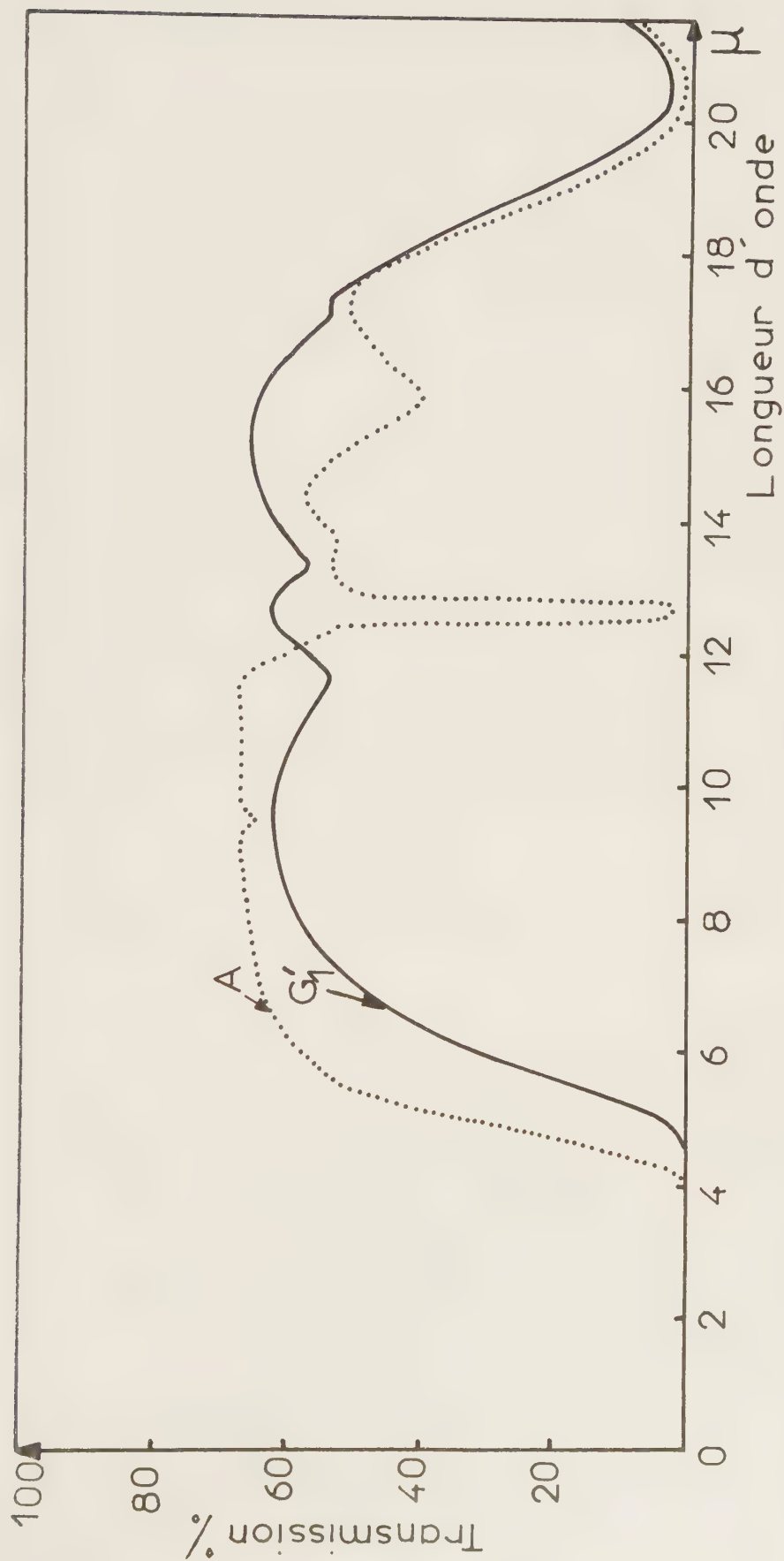


Fig. 25—Courbes de transmission du verre G' et du verre A
avec bandes d'absorption.
épaisseur : 2 mm.

Nous n'avons pas observé de relation entre les proportions en antimoine dans les verres, et l'élimination partielle ou totale des bandes parasites.

Ainsi, bien que la courbe $\Delta G_{\text{Sb-O}} = f(T)$ soit située sous la courbe $\Delta G_{\text{As-O}} = f(T)$ (fig. 24, p. 80) l'antimoine ne supprime pas toujours totalement les liaisons As-O, il est vrai que ces deux courbes sont très proches l'une de l'autre ; à la température de fusion (550°C soit $\approx 850^\circ\text{K}$)* l'écart n'est que de $-1,5$ kcal/g. atome d'oxygène (fig. 24), c'est sans doute insuffisant pour que la liaison Sb-O remplace toujours intégralement la liaison As-O, dont il reste parfois des traces. De nos observations sur ces verres nous retiendrons que la suppression totale des bandes d'absorption de la liaison As-O est possible, et de plus que la liaison Sb-O n'apporte pas, comme les liaisons Si-O et Ge-O de nouvelles bandes d'absorption.

Un phénomène inverse se produit avec le soufre : à 850°K , $\Delta G_{\text{As-O}} < \Delta G_{\text{S-O}}$ mais l'écart est très faible ($+0,75$ kcal/g. atome d'oxygène) (fig. 24) et le soufre en petite quantité $\approx 1\%$, apporte une atténuation importante des deux bandes principales de As-O, à 12,7 et 15,8 microns, sans toutefois les éliminer totalement (p. 70 fig. 23 : S_1) ; l'oxygène se répartit sans doute entre le soufre et l'arsenic. On note aussi que, lorsque la quantité de soufre passe à 2%, les bandes à 12,7 et 15,8 microns ont plutôt tendance à reprendre de l'importance (fig. 23 : S_2). Pour des quantités de soufre plus importantes, d'autres modifications interviennent, elles ont été exposées précédemment (voir p. 71).

Nous n'avons fait aucun essai avec le phosphore, dont la manipulation est délicate, ni avec l'aluminium.

Les quelques expériences effectuées avec le carbone nous ont donné des résultats positifs : nous avons broyé des échantillons de verre "A" déjà préparés et donnant des courbes de transmission avec les bandes d'absorption

* Dans notre cas, il suffit de tenir compte de la disposition des courbes $\Delta G = f(T)$, à la température de fusion des verres ; en effet ceux-ci sont obtenus par refroidissement rapide du liquide, de la température de fusion 550°C , à la température ambiante et les réactions d'oxydoréduction, qui ont lieu dans un sens à la température de fusion, n'ont pas le temps d'évoluer éventuellement dans l'autre sens au cours du refroidissement et, à la température ambiante, la vitesse de réaction devient pratiquement nulle.

Il n'en serait pas de même si le refroidissement était plus lent : suivant la disposition des courbes, aux températures intermédiaires, des réactions pourraient évoluer dans l'autre sens. De même si l'on réchauffait le verre pendant assez longtemps à une température relativement basse, il faudrait considérer surtout la disposition des courbes à cette température, pour prévoir la nature des liaisons formées par l'oxygène dans le verre.

parasites à 9,5 ; 12,7 et 15,8 microns puis nous les avons refondus en y ajoutant un peu de carbone (de 1 à 3 atomes %), les nouveaux verres n'avaient plus les bandes en question, aucune nouvelle bande n'apparaissait, nous distinguons seulement les bandes à 13,6 et 20,5 microns dues aux liaisons Se-Se (fig. 26). Pour certains échantillons toutefois, nous avons noté une diminution de la transmission maximale atteinte.

Afin de déterminer la quantité optimale de carbone à ajouter et confirmer en même temps son rôle bénéfique, nous avons essayé de préparer de nouveaux verres contenant du carbone, directement à partir des éléments de base : As-Se-Tl-C ; les compositions sont indiquées dans le tableau 21 ; ces fusions n'ont donné aucun résultat positif, les bandes d'absorption à 9,5 ; 12,7 et 15,8 microns apparaissent sur les courbes de transmission de tous ces échantillons. L'absence de broyage dans le deuxième cas semble être la cause des différences entre les deux séries d'expériences ; en effet, en refondant les verres préparés par synthèse directe, après les avoir broyés, sans y ajouter plus de carbone, nous avons obtenu des échantillons dont les courbes de transmission n'avaient plus de bandes d'absorption parasites. Le broyage apparaît donc nécessaire pour permettre au carbone utilisé (du graphite de pureté moyenne) de réagir ; or, comme le thallium est un métal mou, il n'est pas possible de broyer ensemble tous les constituants du verre, le broyage ne peut se faire qu'après une première fusion. En utilisant un carbone plus pur et plus finement divisé, donc plus réactif (le charbon végétal) nous pouvons espérer supprimer le broyage et la deuxième fusion.

4 - 2 Densités des verres de chalcogénures.

Nous avons mesuré les densités d'un certain nombre de nos verres par la méthode d'Archimède, les résultats obtenus, que nous présenterons dans la suite, nous ont servi à proposer des méthodes permettant de prévoir la densité des verres de chalcogénures à partir de leur composition. Ces méthodes servent aussi à obtenir des renseignements sur la structure de ces verres.

La première méthode est basée sur l'existence d'une relation linéaire de forme $d = AM + B$, entre les densités d et les masses moléculaires M des verres de chalcogénures à base du même élément du groupe VIa du tableau périodique. La composition d'un verre permet de calculer sa masse moléculaire (voir p. 15 et 16) et la relation appropriée de prévoir sa densité.

La seconde méthode a déjà été appliquée pour les verres aux oxydes de métaux lourds (voir p.40); nous utilisons la formule:

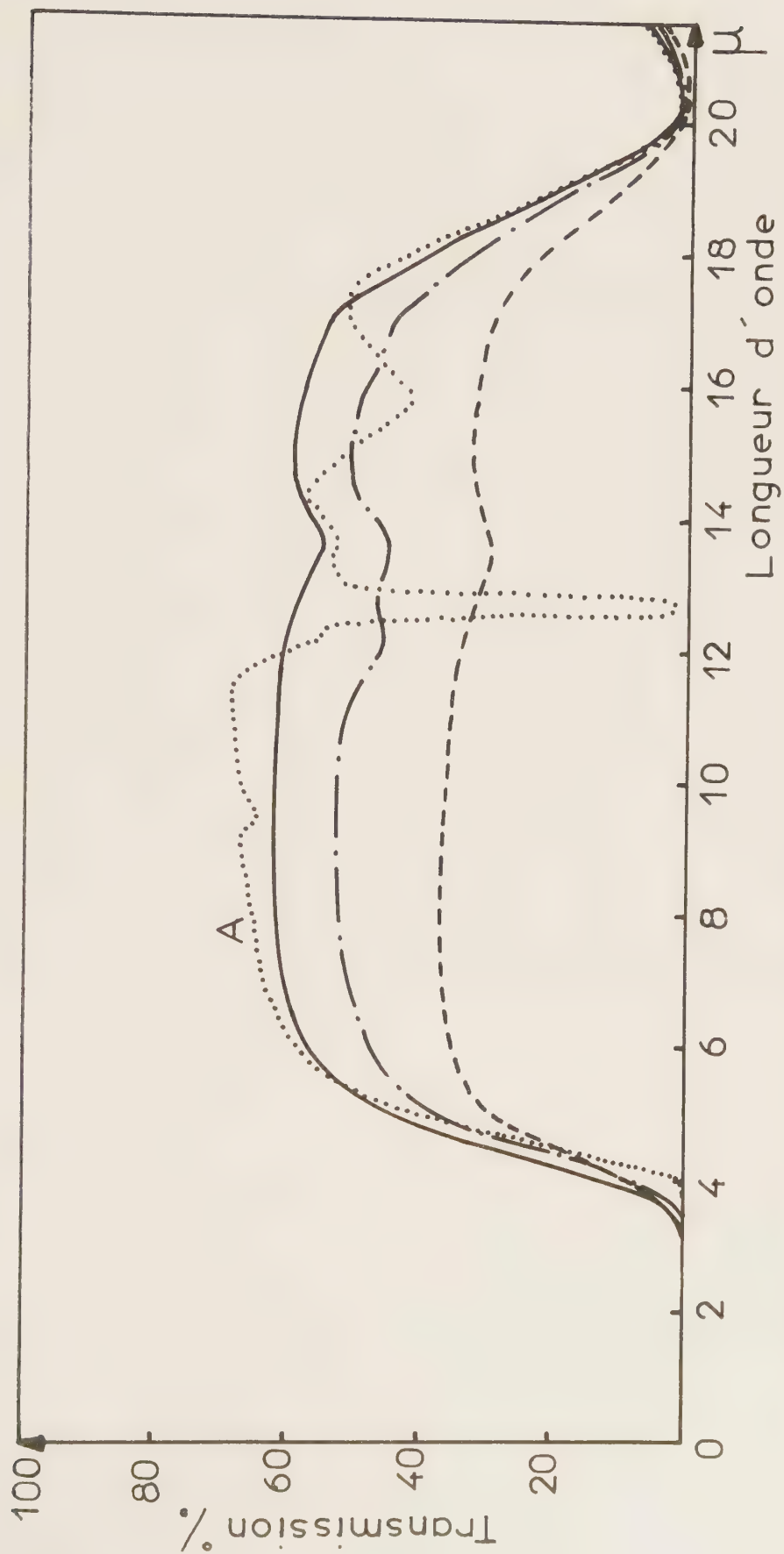


Fig. 26_Courbes de transmission de verres As - Se - Tl refondus avec du carbone .

Tableau 21 - Composition des mélanges
As - Se - Te - C

Mélanges	Pourcentages atomiques			
	As	Se	Te	C
base "A"	11,5	85,5	3,0	—
C ₁	10,5	85,5	3,0	1,0
C ₂	9,5	85,5	3,0	2,0
C ₃	6,5	85,5	3,0	5,0
C ₄	11,5	83,5	3,0	2,0
C ₅	10,5	84,5	3,0	2,0

$$\frac{100}{d} = \sum \frac{P_i}{d_i}$$

elle permet de calculer la densité du verre à partir de celles de ces constituants.

4 - 2 - 1) Relation entre la densité et la masse moléculaire des verres de chalcogénures.

Cette relation nous a été suggérée par un résultat obtenu précédemment (66) avec les verres quaternaires As-Se-Tl-Te : si x est le pourcentage atomique en tellure, la composition de ces verres est :



et les variations en fonction de x, des densités de ces verres (tableau 22) peuvent être considérées comme linéaires (fig. 27a). Par ailleurs, la masse moléculaire de ces verres est donnée par la formule suivante :

$$M = 0,115 M_{\text{As}} + (0,855 - \frac{x}{100}) M_{\text{Se}} + 0,030 M_{\text{Tl}} + \frac{x}{100} M_{\text{Te}} = 0,4864 x + 82,26$$

Il en résulte que d est fonction linéaire de la masse moléculaire (fig. 27b). Hilton, Jones et Brau (60) ayant obtenu un résultat analogue pour des verres Si-As-Te et Ge-As-Te, nous avons cherché dans quelle mesure cette propriété pouvait être généralisée à tous les verres de chalcogénures ; pour cela, nous avons examiné un certain nombre de système à 2,3 ou 4 atomes dont les valeurs expérimentales des densités nous ont été fournies en grande partie par la littérature russe. Nous avons classé ces systèmes en deux catégories : ceux qui contiennent un seul élément du groupe VIA du tableau périodique et ceux qui en contiennent plusieurs.

a) Cas des systèmes contenant un seul élément du groupe VIA.

- Systèmes à base de soufre.

En portant les valeurs expérimentales (95) des densités des verres du système binaire As-S (tableau 23) en fonction de leur masse moléculaire, nous obtenons des points approximativement alignés (fig. 28, p.92) soient :

$$A = 0,0702 \quad \text{et} \quad B = 0,30$$

les paramètres de la relation correspondante. En calculant à l'aide de cette fonction, les densités des verres des autres systèmes à base de soufre : As-S-Ge et As-S-Tl, nous obtenons des valeurs d_s (tableau 24 et 25) qui s'écartent assez peu des valeurs expérimentales d_{exp} .

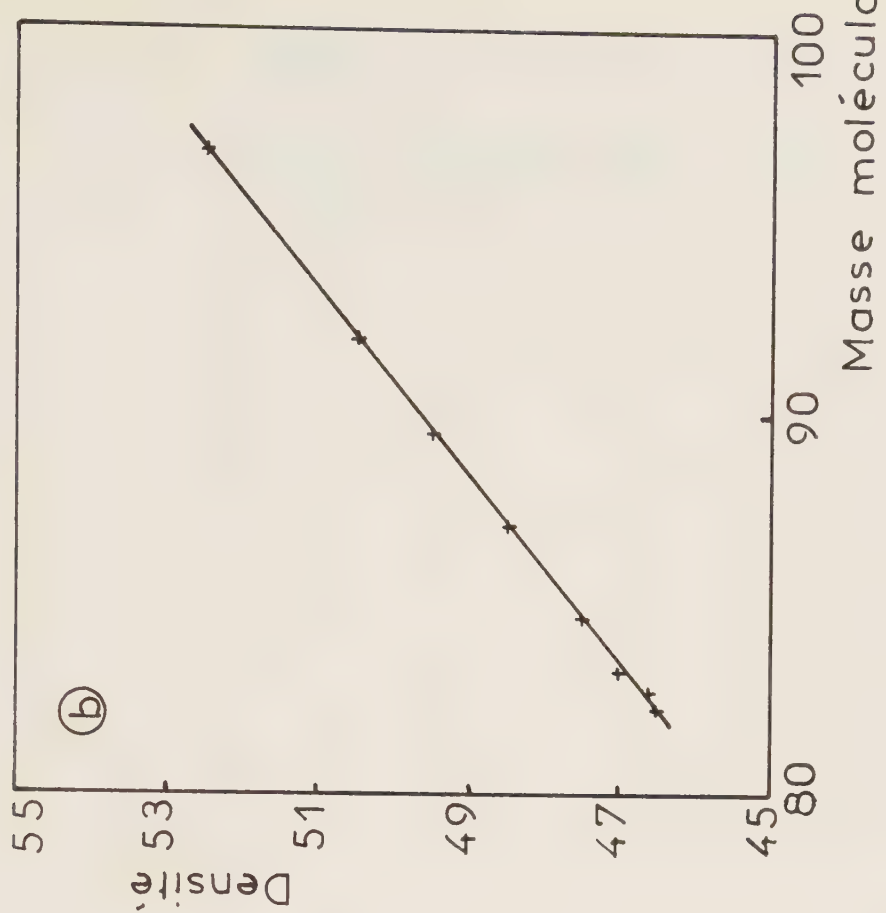
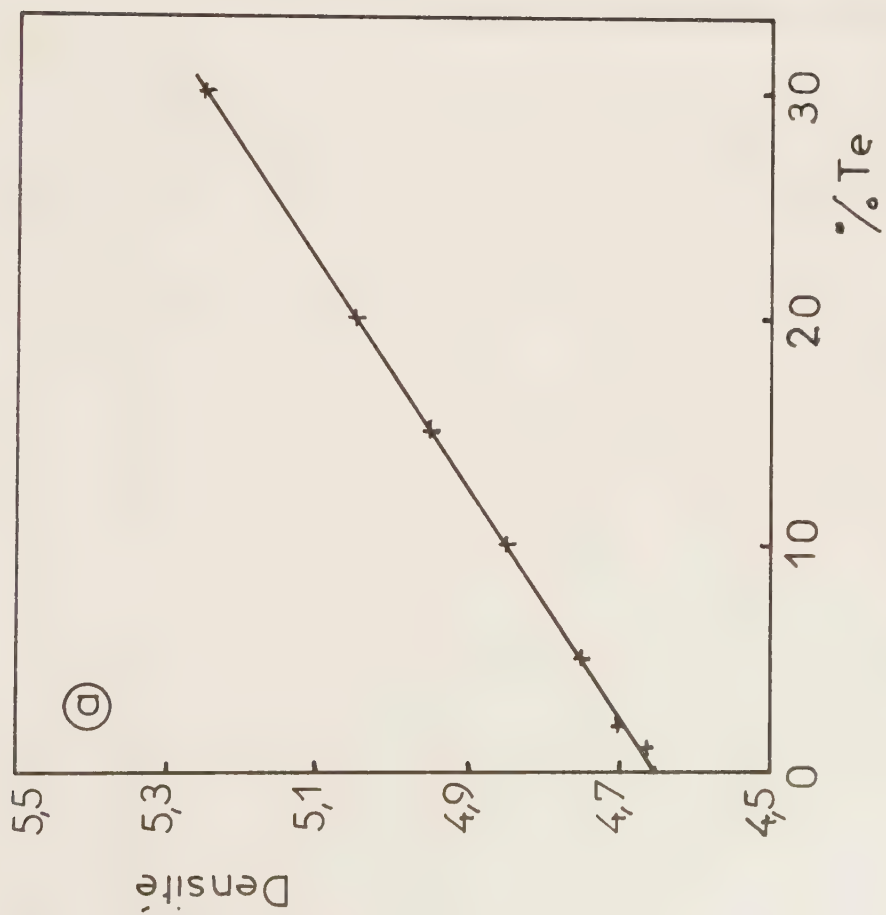


Fig. 27- Courbes de variation de la densité des verres As-Se-Tl-Te .

(a) en fonction du pourcentage x en tellure .

(b) en fonction de leur masse moléculaire .

Tableau 22 - Densités des verres As-Se-Te.

verres	x% Te	d	M
"A"	0	4,65	82,26
T ₁	1	4,66	82,74
T ₂	2	4,70	83,23
T ₃	5	4,75	84,69
T ₄	10	4,85	87,12
T ₅	15	4,95	89,55
T ₆	20	5,05	91,99
T ₇	30	5,25	96,85

Tableau 23 - Densités des verres dans le système As-S.

Formule "stoechiométrique"	Pourcentages atomiques		M	d _{exp} (95)	Calcul des densités à partir de celles des corps simples de départ			
	As	S			d _a	$\frac{\Delta d}{d}$ %	d _β	$\frac{\Delta d}{d}$ %
AsS ₁₈	5,3	94,7	34,32	2,10	2,21	+5,2	2,19	+4,3
AsS ₁₆	9,1	90,9	35,96	2,27	2,33	+2,6	2,29	+0,9
AsS ₄	20,0	80,0	40,64	2,53	2,68	+5,9	2,58	+2,0
AsS ₃	25,0	75,0	42,78	2,64	2,85	+8,0	2,72	+3,0
As ₂ S ₅	28,6	71,4	44,31	2,814	2,97	+5,6	2,815	0,0
AsS ₂	33,3	66,7	46,35	2,984	3,13	+4,9	2,941	-1,4
As ₃ S ₉	35,7	64,3	47,37	3,070	3,21	+4,6	3,00	-2,3
As ₂ S ₃	40,0	60,0	49,21	3,20	3,36	+5,0	3,12	-2,5
As ₄ S ₅	44,4	55,6	51,11	3,24	3,52	+8,7	3,23	-0,3
						moyenne ~ 5,5%		moyenne ~ 2%

Ainsi une même fonction linéaire peut permettre de prévoir les densités des verres des systèmes à base de soufre avec une précision de 1^{er} ordre de 2 à 3%.

- Systèmes à base de sélénium.

Comme pour les verres à base de soufre, les variations $d = f(M)$ pour les verres à base de sélénium peuvent être représentées par une fonction linéaire (ici $A = 0,0562$ et $B = 0,205$)*, la droite correspondante est représentée sur la figure 29. Cette fonction permet de calculer, avec une assez bonne approximation les densités de la plupart des verres à base de sélénium. Nous comparons ces valeurs calculées d_{Se} aux valeurs expérimentales d_{exp} pour un certain nombre de ces verres : 11 verres As-Se-Tl de notre fabrication (tableau 29) et quelques-uns d'autres systèmes à base de sélénium :

Ge-Se (tableau 30 colonne II), As-Se-Ge (tableau 31 colonne II),
As-Se-B (tableau 32), As-Se-Ga (tableau 33), As-Se-I (tableau 34 colonne II),
As-Se-Sn (tableau 35), As-Se-Si (tableau 36), As-Se-Pb (tableau 37),
As-Se-Bi (tableau 38), As-Se-Cu (tableau 39), Sb-Se-Ge (tableau 40),
As-Se-Ge-B (tableau 41).

- Systèmes à base de tellure.

Nous obtenons un résultat identique pour les verres à base de tellure ($A = 0,0385$ et $B = 1,31$)** (fig. 30). A l'aide de la fonction, nous calculons les densités d_{Te} de quelques verres As-Te-Si et As-Te-Ge ; elles sont assez proches des valeurs expérimentales (tableau 42 et 43).

b) Cas des systèmes contenant plusieurs éléments du groupe VIA.

Le calcul des densités de verres de chalcogénures contenant plusieurs

*

Nous calculons ces paramètres à partir des densités mesurées pour les verres des systèmes As-Se (97) (98) tableau 26, As-Se-P (99) tableau 27, As-Se-Tl (91) (100) (101) tableau 28, ceci afin de couvrir une gamme suffisamment large de densités : de 3,67 pour le composé vitreux P_2Se_3 jusqu'à 6,90 pour le verre le plus dense du système As-Se-Tl, soit $\Delta d = 3,23$.

** Nous ne pensons pas, comme Hilton, Jones et Brau (60), que le même couple de paramètres puisse servir en même temps pour le calcul des densités des verres des systèmes à base de sélénium et pour les verres des systèmes à base de tellure. Pour le système As-Se-Tl, par exemple, les valeurs d_{Te} (tableau 28 colonne III) sont trop éloignées des valeurs expérimentales.

Hilton, Jones et Brau avaient fait cependant des constatations similaires, pour 15 verres du système As-Se-Ge, les valeurs d_{Te} étaient plus faibles que les valeurs expérimentales trouvées par Müller, Baidakov et Borisova (103) — moyenne des écarts relatifs -3% —, mais ces auteurs attribuaient ces écarts à la différence entre leur méthode de préparation et celle des auteurs russes.

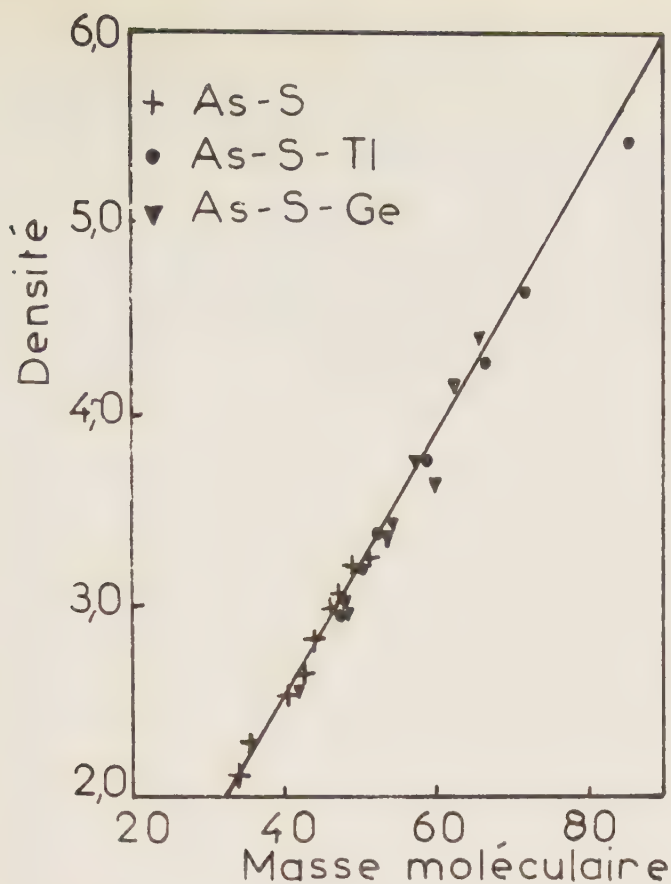


Fig.28_Courbe de variation des densités des verres à base de soufre en fonction de leur masse moléculaire moyenne.

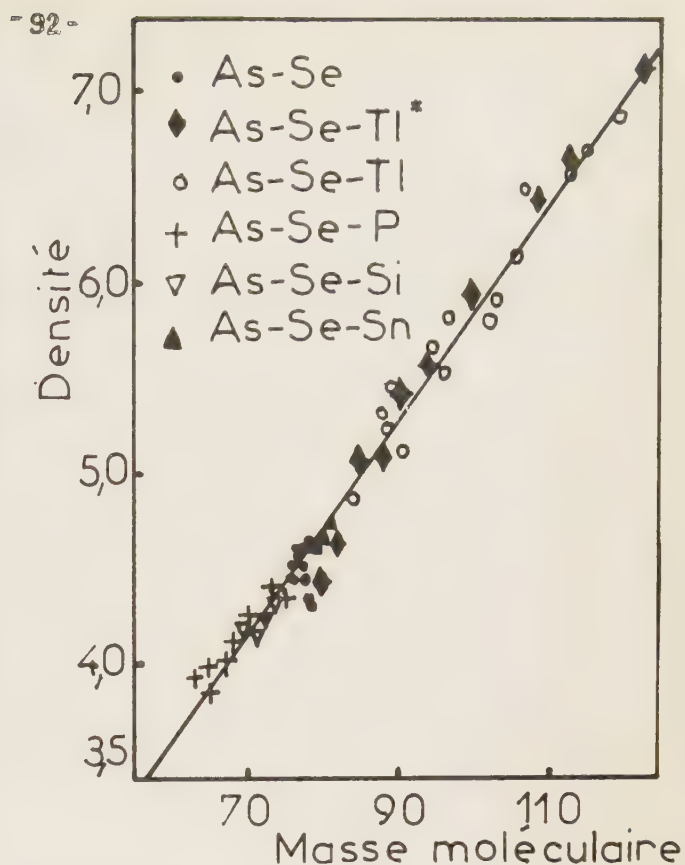


Fig.29_Courbe de variation des densités des verres à base de sélénium en fonction de leur masse moléculaire moyenne.

* verres préparés par l'auteur

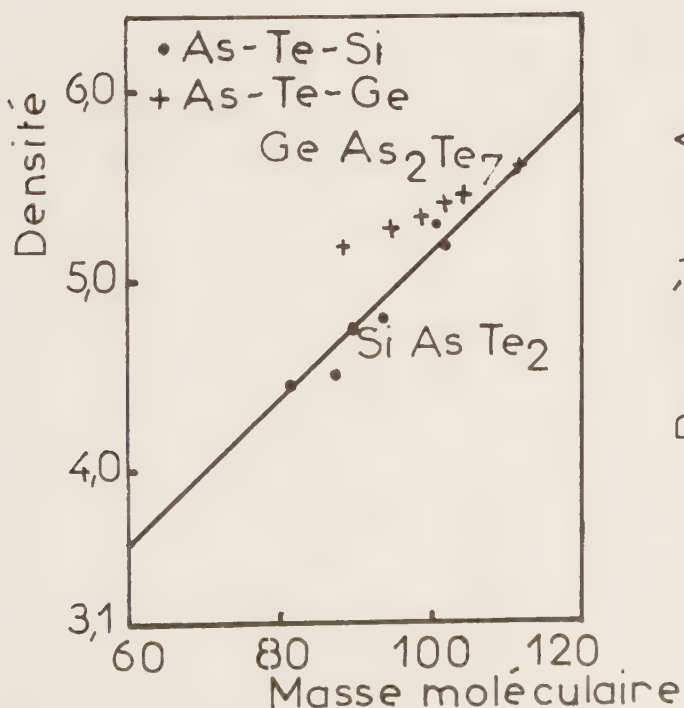


Fig.30_Courbe de variation des densités des verres à base de tellure en fonction de leur masse moléculaire

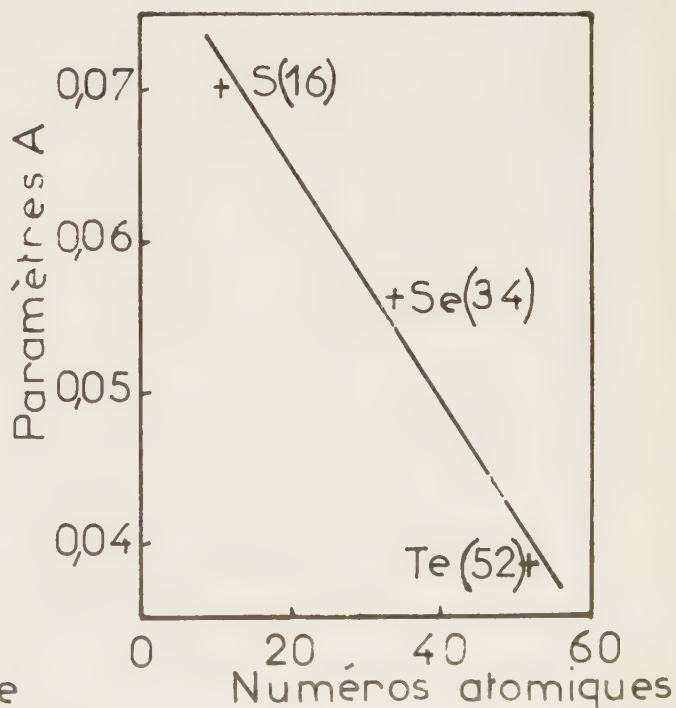


Fig.31_Courbes de variation des paramètres A, en fonction des numéros atomiques des éléments du groupe VI.

Tableau 26 - Densités de quelques verres du système As - Se

Formules "stoechiométriques"	Pourcentages atomiques		M	I	II				Proportions en unités structurales				III	
				d_{exp} (97) (98)	d_x	$\frac{\Delta d}{d} \%$	d_p	$\frac{\Delta d}{d} \%$					d_z	$\frac{\Delta d}{d} \%$
	As	Se		$d_{Se_{2/2}}$	$As_{Se_{3/2}}$	$As_{Se_{2/2}}$	$As_{As_{3/3}}$							
$43 Se_{20}$	4,8	95,2	78,17	4,33	4,33	0,0	4,30	-0,7	37	4	—	—	4,31	-0,5
$As_{Se_{12}}$	7,7	92,3	78,65	4,34	4,36	+0,5	4,31	-0,7	21	4	—	—	4,335	-0,1
As_{Se_4}	20	80	78,15	4,44	4,50	+1,4	4,35	-2,0	5	4	—	—	4,43	-0,2
As_2Se_5	28,57	71,43	77,81	4,53	4,60	+1,6	4,39	-3,1	1	2	—	—	4,495	-0,8
As_2Se_3	40	60	77,34	4,59	4,74	+3,3	4,43	-3,5	—	2	—	—	4,59	0,0
As_4Se_5	44,45	55,55	77,17	4,62	4,80	+3,9	4,45	-3,7	—	2	2	—	4,56	-1,3
As_9Se_{11}	45	55	77,14	4,583	4,809	+4,9	4,454	-2,2	—	4	5	—	4,56	-0,5
As_2Se_2	50	50	76,94	4,53	4,82	+7,7	4,47	-1,3	—	—	2	—	4,53	0,0
$As_{11}Se_9$	55	45	76,74	4,495	4,949	+10,1	4,495	0,0	—	—	9	1	4,546	-0,8
As_3Se_2	60	40	76,54	4,476	5,022	+12,2	4,517	+0,9	—	—	4	1	4,562	-1,9

Tableau 27 - Densités des verres du système As - Se - P

Formules		Pourcentages atomiques			M	d_{exp} (99)
(1) $As_{1-x}P_xSe_{1,5}$		As	P	Se		
(2) $As_{1-x}P_xSe_{2,5}$						
(1)	$As_{0,8}P_{0,2}Se_{1,5}$	32	8	60	73,84	4,42
	$As_{0,6}P_{0,4}Se_{1,5}$	24	16	60	70,32	4,27
	$As_{0,5}P_{0,5}Se_{1,5}$	20	20	60	68,56	4,13
	$As_{0,3}P_{0,7}Se_{1,5}$	12	28	60	65,04	3,99
	$As_{0,2}P_{0,8}Se_{1,5}$	8	32	60	63,28	3,94
	$PSe_{1,5}$	—	40	60	59,46	3,67
(2)	$As_{0,6}P_{0,2}Se_{2,5}$	22,9	5,7	71,4	75,29	4,36
	$As_{0,6}P_{0,4}Se_{2,5}$	17,2	11,4	71,4	72,77	4,28
	$As_{0,5}P_{0,5}Se_{2,5}$	14,3	14,3	71,4	71,54	4,23
	$As_{0,3}P_{0,7}Se_{2,5}$	8,6	20,0	71,4	69,03	4,14
	$As_{0,2}P_{0,8}Se_{2,5}$	5,7	22,9	71,4	67,77	4,03
	$PSe_{2,5}$	—	28,6	71,4	65,26	3,86

Tableau 28 - Densité de quelques verres As - Se - Te

Formule "stoechiométrique" As Se _x Te _y	Pourcentages atomiques			M	I		II		III		IV				Proportions en unités structurales						V		VI	
	x	y	As		Se	Te	d _{exp} (91) (100) (101)	d _{Se}	$\frac{\Delta d}{d}$	d _{Te}	$\frac{\Delta d}{d}$	d _α	$\frac{\Delta d}{d}$	d _β	$\frac{\Delta d}{d}$	AsSe _{3/2}	AsSe _{1/2} Se ⁻ Te ⁺	AsSe _{2/2}	AsSe _{1/2} Se ²⁺ Te ⁺	AsAs _{3/3}	d _{Σ1}	$\frac{\Delta d}{d}$	d _{Σ2}	$\frac{\Delta d}{d}$
4,65	0,50	0,50	16,8	78,2	5,0	84,55	4,88	4,95	+1,4	4,56	-6,6	4,83	-1,0		1,4	0,6	-	-	-	4,19	-1,8	4,82	-1,2	
4,15	0,50	0,50	17,7	73,5	8,8	83,28	5,26	5,22	-0,8	4,45	-9,7	5,13	-2,5		1,0	1,0	-	-	-	5,09	-3,2	5,15	-2,1	
1,87	0,50	0,50	29,6	55,6	14,8	95,32	5,55	5,62	+1,3	5,02	-9,6	5,77	+4,0	5,49	5,0	5,0	-	-	-	5,69	+2,5	5,80	+4,5	
2,15	0,50	0,50	27,4	58,9	13,7	95,03	5,68	5,55	-2,3	4,97	-12,5	5,65	-0,5		1,0	1,0	-	-	-	5,57	-1,9	5,67	-0,2	
1,25	0,25	0,25	40,0	50,0	10,0	89,89	5,48	5,25	-4,2	4,77	-12,8	5,55	+1,3		-	1,0	3,0	3,0	-	5,30	-3,3	5,37	-2,0	
5,0	3,0	2,0	30,0	50,0	20,0	102,83	5,81	5,98	+2,9	5,27	-9,3	6,19	+6,6	5,89	-	2,0	1,0	1,0	-	6,07	+4,5	6,24	+7,4	
1,75	0,50	0,50	30,8	53,8	15,4	97,02	5,83	5,66	-2,9	5,05	-13,4	5,84	+0,2		1,0	1,0	-	-	-	5,74	-1,5	5,86	+0,5	
7,0	2,0	2,0	10,0	70,0	20,0	103,64	5,94	6,03	+1,5	5,30	-10,8	5,86	-1,4		-	-	-	4,0	-	5,81	-2,2	5,94	0,0	
4,25	1,50	1,50	14,8	63,0	22,2	106,20	6,16	6,18	+0,3	5,40	-12,3	6,11	-0,8		-	1,0	-	1,0	-	6,05	-1,8	6,22	+1,0	
2,25	1,00	1,00	23,5	53,0	23,5	107,48	6,52	6,26	-4,2	5,44	-13,9	6,36	-2,5		-	1,0	8,0	-	-	6,32	-3,1	6,52	0,0	
6,0	1,0	1,0	10,0	80,0	10,0	91,10	5,14	5,32	+3,5	4,82	-6,2	5,12	-0,4		-	1,0	-	-	-	5,11	-0,6	5,17	+0,6	
1,0	0,2	0,2	45,4	45,5	9,1	88,55	5,34	5,18	-3,0	4,71	-11,8	5,56	+4,1	5,15	2,0	1,0	-	-	1,0	5,30	-0,8	5,36	+0,4	
3,0	2,0	2,0	16,7	50,0	33,3	120,05	6,90	6,95	+0,7	5,93	-14,1	7,00	+1,5	6,81	-	-	-	4,0	-	6,89	-0,2	7,16	+3,8	
1,5	1,0	1,0	28,6	42,8	28,6	113,63	6,60	6,59	-0,1	5,69	-13,8			6,53	-	2,0	-	2,0	-	6,67	+1,1	6,90	+4,6	
2,5	1,5	1,5	20,0	50,0	30,0	115,18	6,724	6,72	-0,1	5,76	-14,3	6,802	+1,2		-	4,0	-	4,0	-	6,720	-0,1	6,968	+3,6	

Tableau 30 - Densités de quelques verres du système Ge-Se

Formule "stoéchiométrique" GeSe _x	Pourcentages atomiques		M	I		II		III		IV	
				d _{exp} (98) (102)	d _{Se}	$\frac{\Delta d}{d}$	d _c	$\frac{\Delta d}{d}$	Proportions en unités structurales	d _Σ	$\frac{\Delta d}{d}$
	Ge	Se									
x									GeSe 4/2	SeSe 3/2	
24	4	96	78,71	4,317	4,62	+7,0	4,311	-0,1	1	11	4,255 -0,5
9	10	90	78,32	4,340	4,60	+6,0	4,359	+0,4	2	7	4,300 -0,4
6	14,3	85,7	78,05	4,346	4,59	+5,6	4,394	+1,1	1	2	4,335 -0,1
4	20	80	77,69	4,363	4,56	+4,5	4,442	+1,8	1	1	4,363 0,0
3	25	75	77,37	4,355	4,54	+4,3 moy. 10 55%	4,486	+3,0 moy. 10 1,3%	2	1	4,385 -0,7 moy. 10 0,14%

Tableau 31 - Densités de quelques verres du système As-Se-Ge

Formule "stoichiometrique" As Se _x Ge _y	Pourcentages atomiques			M	I		II		III			Proportions en unités structurales						IV			
	x	y	As		Se	Ge	d _{exp} (103) (104) (105)(106)	d _{Se}	$\frac{\Delta d}{d}$	d α	$\frac{\Delta d}{d}$	d β	$\frac{\Delta d}{d}$	As Se _{3/2}	Se Se _{2/2}	Ge Se _{4/2}	As Se _{2/2}	As As _{3/3}	Ge Ge _{4/4}	d Σ	$\frac{\Delta d}{d}$
50	0,7		14,93	74,63	10,45	77,61	4,440	4,56	+27	4,530	+20	4,421	-0,4	2,0	5,1	1,4	-	-	-	4,431	-0,2
25	0,5		25,0	62,5	12,5	77,15	4,50	4,54	+0,9	4,67	+3,8	4,48	-0,5	2,0	-	1,0	-	-	-	4,53	+0,7
17	0,1		357	60,7	3,6	77,29	4,594	4,54	-1,2	4,722	+2,8	4,477	-3,2	1,0	-	0,1	-	-	-	4,563	-0,7
15	0,1		385	57,7	3,8	77,16	4,58	4,54	-0,9	4,76	+3,9	4,46	-2,6	0,6	-	0,1	0,4	-	-	4,55	-0,7
30	1,0		20,0	60,0	20,0	76,80	4,405	4,51	+2,4			4,52	+27	-	-	1,0	1,0	-	-	4,46	+1,3
4,48	1,99		13,4	60,0	26,6	76,71	4,37	4,51	+3,2			4,55	+4,4	-	-	1,99	0,50	0,25	-	4,45	+1,8
1,0	0,2		45,45	45,45	9,09	76,36	4,510	4,49	-0,4			4,53	+0,4	-	-	2,0	0,0	2,0	-	4,52	-0,2
0,6	0,3		52,63	31,58	15,79	75,83	4,610	4,45	-3,5			4,63	+0,4	-	-	0,3	-	0,5	-	4,56	-1,1
1,5	1,0		23,6	42,8	28,6	75,98	4,53	4,46	-1,5			4,65	+2,7	-	-	0,6	-	0,4	0,1	4,56	+0,7
4,5	2,0		22,2	33,4	44,4	75,23	4,74	4,43	-6,6			4,77	+0,6	-	-	0,6	-	0,4	0,5	4,74	0,0

Tableau 32 - Densités de quelques verres du système As - Se - B.

Formule "stoechiométrique" As Se _x B _y		Pourcentages atomiques			M	d _{exp} (107)	d _{Se}	$\frac{\Delta d}{d} \%$
x	y	As	Se	B				
1,6	0,05	37,7	60,4	1,9	76,15	4,521	4,48	-0,9
2,23	0,05	30,5	68,0	1,5	76,68	4,511	4,50	-0,2
2,23	0,15	29,6	66,0	4,4	74,73	4,443	4,40	-1,0
4,0	0,1	19,6	78,4	2,0	76,82	4,399	4,51	+2,5
9,0	1,0	9,1	81,8	9,1	72,40	4,162	4,27	+2,6

Tableau 33 - Densités des verres du système As - Se - Ga.

Formule "stoechiométrique" As Se _x Ga _y		Pourcentages atomiques			M	d _{exp} (108)	d _{Se}	$\frac{\Delta d}{d} \%$
x	y	As	Se	Ga				
9,00	0,10	9,90	89,10	1,00	78,47	4,366	4,61	+5,6
4,21	0,05	19,01	80,03	0,96	78,10	4,444	4,59	+3,3
1,00	0,05	48,78	48,78	2,44	76,76	4,54	4,51	-0,7
2,23	0,05	30,49	67,99	1,52	77,58	4,57	4,56	-0,2
1,97	0,05	33,11	65,23	1,66	77,47	4,59	4,55	-0,9
2,26	0,10	29,8	67,2	3,0	77,48	4,60	4,55	-1,1

Tableau 34 - Densités de quelques verres du système As - Se - I.

Formule "stoechiométrique" As Se _x I _y		Pourcentages atomiques			M	I	II		III			
x	y	As	Se	I		d _{exp} (109)	d _{Se}	$\frac{\Delta d}{d} \%$	d _α	$\frac{\Delta d}{d} \%$	d _ρ	$\frac{\Delta d}{d} \%$
1,5	0,001	39,98	59,98	0,04	77,37	4,60	4,54	-1,3	4,74	+3,0	4,43	-3,7
1,5	0,01	39,84	59,76	0,39	77,53	4,598	4,55	-1,0	4,74	+3,1	4,44	-3,4
1,5	0,5	33,3	50,0	16,7	85,60	4,54	5,01	+10,4			4,54	0,0
2,4	0,2	27,8	66,7	5,5	80,47	4,49	4,71	+4,9	4,63	+3,1	4,43	-1,3
4,6	0,01	17,9	82,0	0,2	78,32	4,43	4,60	+3,8	4,47	+0,9	4,34	-2,0
4,6	0,2	17,2	79,3	3,5	79,91	4,40	4,69	+6,6	4,49	+2,1	4,37	-0,7

Tableau 35 - Densités des verres du système As-Se-Sn.

Formule "stoechiométrique" $As Se_{1,5} Sn_x$	Pourcentages atomiques			M	d_{exp} (110)	d_{Se}	$\frac{\Delta d}{d} \%$
	As	Se	Sn				
x							
0,025	39,6	59,4	1,0	77,76	4,61	4,57	-0,9
0,077	38,8	58,2	3,0	78,59	4,62	4,61	-0,2
0,132	38,0	57,0	5,0	79,41	4,64	4,66	+0,4
0,160	37,6	56,4	6,0	79,82	4,66	4,68	+0,4
0,188	37,2	55,8	7,0	80,24	4,69	4,72	+0,6
0,217	36,8	55,2	8,0	80,65	4,72	4,74	+0,4
0,247	36,4	54,6	9,0	81,07	4,77	4,76	-0,2
0,278	36,0	54,0	10,0	81,48	4,78	4,78	0,0
							moienne $\pm 0,4\%$

Tableau 36 - Densités des verres du système As-Se-Si.

Formule "stoechiométrique" $As Se_{1,5} Si_x$	Pourcentages atomiques			M	d_{exp} (111)	d_{Se}	$\frac{\Delta d}{d} \%$
	As	Se	Si				
x							
0,012	39,8	59,7	0,5	77,10	4,59	4,54	-1,1
0,025	39,6	59,4	1,0	76,85	4,57	4,51	-1,3
0,077	38,8	58,2	3,0	75,87	4,49	4,46	-0,7
0,132	38,0	57,0	5,0	74,88	4,40	4,40	0,0
0,188	37,2	55,8	7,0	73,90	4,33	4,35	+0,5
0,278	36,0	54,0	10,0	72,42	4,26	4,27	+0,2
0,341	35,2	52,8	12,0	71,43	4,19	4,20	+0,2
0,441	34,0	51,0	15,0	69,96	4,21	4,13	-1,9
0,625	32,0	48,0	20,0	67,49	4,31	3,99	-7,4
							moienne $N \pm 1\%$

Tableau 37 - Densités des verres du système As-Se-Pb.

Formule "stoechiométrique" As Se _{1,5} Pb _x	Pourcentages atomiques			M	d _{exp} (112)	d _{Se}	$\frac{\Delta d}{d} \%$
	x	As	Se	Pb			
0,006		39,90	59,85	0,25	47,67	4,63	4,57 - 1,3
0,012		39,8	59,7	0,50	47,99	4,67	4,58 - 1,9
0,025		39,6	59,4	1,0	48,64	4,73	4,62 - 2,3
0,051		39,2	58,8	2,0	49,94	4,82	4,69 - 2,7
0,077		38,8	58,2	3,0	51,24	4,91	4,77 - 2,9
0,104		38,4	57,6	4,0	52,54	5,01	4,84 - 3,4
0,118		38,2	57,3	4,5	53,19	5,05	4,88 - 3,4
0,132		38,0	57,0	5,0	53,84	5,12	4,91 - 4,3 moyenne - 2,8%

Tableau 38 - Densités de quelques verres du système As-Se-Bi

Formule "stoechiométrique" As Se _x Bi _y		Pourcentages atomiques			M	d _{exp} (113)	d _{Se}	$\frac{\Delta d}{d} \%$
x	y	As	Se	Bi				
1	0,02	49,5	49,5	1,00	78,25	4,61	4,60	- 0,2
1,5	0,07	38,9	58,3	2,8	80,93	4,86	4,75	- 2,3
2,5	0,05	28,2	70,4	1,4	79,65	4,65	4,67	+ 0,4
4,0	0,02	19,9	79,6	0,5	78,67	4,50	4,62	+ 2,7
9,0	0,02	10,0	89,8	0,2	78,82	4,39	4,63	+ 5,5

Tableau 39 - Densités de quelques verres du système As-Se-Cu.

Formule "stoechiométrique" $As_x Se_y Cu_z$		Pourcentages atomiques			M	d_{exp} (114)	d_{Se}	$\frac{\Delta d}{d} \%$
x	y	As	Se	Cu				
0,8	0,05	54,05	43,24	2,71	76,36	4,563	4,49	-1,6
1,0	0,1	47,62	47,62	4,76	76,30	4,70	4,49	-4,5
1,5	0,8	30,30	45,45	24,24	74,00	5,392	4,36	-12,2
2,0	0,3	30,3	60,6	9,1	76,33	4,88	4,49	-8,0
2,5	0,3	26,3	65,8	7,9	76,68	4,80	4,50	-6,3
3,0	0,1	24,39	73,16	2,44	77,60	4,56	4,56	0,0

Tableau 40 - Densités des verres du système Sb-Se-Ge.

Formule "stoechiométrique" $Sb_x Se_y Ge_z$		Pourcentages atomiques			M	d_{exp} (115)	d_{Se}	$\frac{\Delta d}{d} \%$	d_{Te}	$\frac{\Delta d}{d} \%$
x	y	Sb	Se	Ge						
19	5	4,0	76,0	20,0	79,39	4,46	4,66	+4,5	4,36	-2,2
14	1	6,3	87,5	6,2	81,10	4,47	4,76	+6,5	4,43	-0,9
14	2	5,9	82,3	11,8	80,73	4,54	4,74	+4,4	4,42	-2,6
7	2	10,0	70,0	20,0	81,97	4,60	4,81	+4,4	4,47	-2,8
4,5	2	13,3	60,0	26,7	82,95	4,72	4,86	+3,0	4,50	-4,7
4	1	16,7	66,7	16,6	85,05	4,79	4,98	+4,0	4,59	-4,2
3	1	20,0	60,0	20,0	86,24	4,89	5,05	+3,2 moyenne +4,3%	4,63	-5,3 moyenne -3,3%

Tableau 41 - Densités des verres du système As-Se-Ge-B

Formule "stoechiométrique" $As_x Ge_y Se_z B_t$		Pourcentages atomiques				M	d_{exp} (107)	d_{Se}	$\frac{\Delta d}{d} \%$
x	y	As	Se	Ge	B				
3,75	0,10	17,1	64,1	17,1	1,7	76,02	4,411	4,47	+1,3
4,00	0,20	16,1	64,5	16,1	3,2	75,08	4,351	4,42	+1,6
4,25	0,30	15,3	64,9	15,3	4,6	74,24	4,302	4,37	+1,6
4,75	0,50	13,8	65,5	13,8	6,9	72,72	4,243	4,28	+0,9 moyenne ~1,5%

Tableau 42 - Densités de quelques verres du système As-Te-Si

Formule "stoéchiométrique" $As Si_x Te_y$		Pourcentages atomiques			M	d_{exp} (116)	d_{Te}	$\frac{\Delta d}{d} \%$
x	y	As	Si	Te				
0,2	1,5	37,04	7,41	55,56	100,72	5,29	5,19	-1,9
0,5	2,5	25,0	12,5	62,5	101,99	5,19	5,23	+0,8
0,75	1,0	36,36	27,27	36,36	81,30	4,44	4,44	0,0
1,0	2,5	22,22	22,22	55,56	93,78	4,80	4,91	+2,3
1,5	2,5	20,0	30,0	50,0	87,21	4,50	4,66	+3,6

Tableau 43 - Densités de quelques verres du système As-Te-Ge.

Formule "stoéchiométrique" $As Ge_x Te_y$		Pourcentages atomiques			M	d_{exp} (117) (118)	d_{Te}	$\frac{\Delta d}{d} \%$
x	y	As	Ge	Te				
0,4	0,5	52,6	21,1	26,3	88,29	5,187	4,705	-9,3
0,3	0,8	47,6	14,3	38,1	94,66	5,283	4,95	-6,3
0,5	1,3	35,7	17,9	46,4	98,96	5,432	5,12	-4,2
0,4	1,5	34,5	13,8	51,7	101,85	5,405	5,23	-3,2
0,3	1,7	33,3	10,0	56,7	104,54	5,459	5,33	-2,4

éléments du groupe VIA peut être effectué aussi au moyen de relations linéaires $d = f(M)$, en utilisant les couples de paramètres déterminés pour les systèmes contenant un seul de ces éléments. Lorsqu'un système contient deux éléments de ce groupe, c'est en général le couple de paramètres correspondant à l'élément le plus lourd, qui donne les valeurs calculées les plus proches des valeurs expérimentales. Ainsi pour les verres des systèmes As-S-Se, As-S-Se-Ge, As-S-Se-Tl, les valeurs d_{Se} sont généralement plus en accord avec les mesures que les valeurs d_S (tableau 44, 45 et 46). Pour les verres qui contiennent à la fois du sélénium et du tellure : système As-Se-Te (tableau 47), As-Se-Te-Tl (tableau 48), c'est le plus souvent d_{Te} , qui se rapproche le plus de la valeur expérimentale.

c) Commentaires

Ces résultats sur les densités des verres de chalcogénures font apparaître, une fois de plus, le rôle important joué par les éléments du groupe VIA, dans la formation d'un réseau vitreux. Puisque pour les verres à base du même élément du groupe VIA, les variations $d = f(M)$ peuvent être exprimées par une seule fonction, ceci indique une identité entre certains motifs structuraux des réseaux formés à partir de ce même élément. Cette propriété : d fonction de M , apparaît comme une propriété périodique de la matière : en passant d'un élément du groupe VIA à un autre élément de ce même groupe, la linéarité de la fonction $d = f(M)$ est conservée, seuls varient les paramètres de cette fonction. La pente des droites (paramètre A) est d'autant plus forte, que le numéro atomique de l'élément du groupe VIA est plus petit ; la relation entre les deux est d'ailleurs très simple, comme on le constate sur la figure 31 sur laquelle on a porté les valeurs de A en fonction du numéro atomique correspondant. Tout ceci laisse supposer que les trois séries de réseaux vitreux ont des motifs structuraux de même type ; on a vu par exemple dans l'étude de la transmission infrarouge (voir p. 6 à 15), que des chaînes formées d'unités structurales $XX_{2/2}$, où X est un élément du groupe VIA, se retrouvent dans tous les réseaux. Si l'on passe d'une série de systèmes à base d'un élément du groupe VIA à une série de systèmes à base d'un autre élément du même groupe, la nature de la fonction $d = f(M)$ est conservée probablement parce que les chaînes subsistent, seul varie le volume occupé par les atomes qui les constituent. Ceci explique aussi pourquoi, lorsque un verre contient deux éléments du groupe VIA, les variations $d = f(M)$ sont mieux représentées par les paramètres correspondant à l'élément du groupe VIA le plus lourd ; en effet, dans l'étude de la transmission infrarouge de verres As-Se-Tl-S (voir p. 14), nous avons montré que, le soufre étant lié à l'arsenic, les chaînes étaient formées par les atomes de sélénium, c'est-à-dire par l'élément du groupe VIA le plus lourd.

Tableau 44 - Densités de quelques verres du système As-S-Se.

Formule "stoechiométrique" As _x S _x Se _y		Pourcentages atomiques			M	d _{exp} (119) (120)	d _s	$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_s\%$	d _{se}	$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{se}\%$
x	y	As	S	Se						
7,0	1,5	10,5	73,7	15,8	43,97	2,674	2,79	+4,3	2,68	+0,2
5,0	2,3	12,0	60,3	27,7	50,19	3,04	3,24	+6,7	3,03	-0,3
1,7	0,2	34,5	58,6	6,9	50,08	3,17	3,22	+1,6	3,02	-4,7
1,87	0,95	26,2	48,9	24,9	54,96	3,31	3,55	+7,3	3,28	-0,9
1,36	0,79	31,8	43,2	25,0	57,41	3,571	3,73	+4,5	3,43	-4,0
0,75	0,75	40,0	30,0	30,0	63,28	3,84	4,15	+8,1	3,76	-2,1

Tableau 45 - Densités de quelques verres du système As-S-Se-Ge

Formule "stoechiométrique" As _x S _x Se _y Ge _z			Pourcentages atomiques				M	d _{exp} (104) (121)	d _s	$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_s\%$	d _{se}	$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{se}\%$
x	y	z	As	S	Se	Ge						
1,75	1,75	1,0	18,2	31,8	31,8	18,2	62,15	3,65	4,06	+11,2	3,69	+1,1
0,95	0,95	0,2	32,3	30,7	30,7	6,4	62,87	3,86	4,11	+6,5	3,73	-3,4
0,75	0,75	0,5	33,3	25,0	25,0	16,7	64,83	3,89	4,25	+9,3	3,84	-1,3
0,75	0,75	1,0	28,6	21,4	21,4	28,6	65,95	4,05	4,33	+6,9	3,90	-3,7
0,75	0,75	2,0	22,2	16,7	16,7	44,4	67,40	4,40	4,43	+0,7	3,98	-9,6

Pour les verres marqués $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_s < \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{se}$

Tableau 46 - Densités de verres du système As-S-Se-Te.

	Pourcentages atomiques				M	d_{exp}	d_s	$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_s \%$	d_{se}	$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{se} \%$
	As	S	Se	Te						
verres préparés par l'auteur	11,5	30,0	55,5	3,0	68,19	4,03	4,49	+11,4	4,03	0,00
	11,5	20,0	65,5	3,0	72,88	4,26	4,82	+13,2	4,29	+0,7
	11,5	15,0	70,5	3,0	75,22	4,35	5,00	+15,0	4,43	+1,8
	11,5	10,0	75,5	3,0	77,57	4,46	5,15	+15,5	4,56	+2,2
	11,5	5,0	80,5	3,0	79,91	4,557	5,32	+16,3	4,69	+2,9
	11,5	2,0	83,5	3,0	81,32	4,62	5,42	+17,4	4,77	+3,3
	11,5	1,0	84,5	3,0	81,79	4,64	5,44	+17,3	4,79	+3,2
autres verres (100)	26,31	50,0	10,53	13,16	71,05	4,49	4,69	+4,5	4,19	-6,7
	27,03	40,54	10,81	21,62	85,95	4,98	5,72	+14,9	5,04	+1,2
	26,31	10,53	50,00	13,16	89,47	5,35	5,98	+11,8	5,23	-2,3
	27,03	10,81	40,54	21,62	100,00	5,92	6,73	+13,7	5,82	-1,7

Pour les verres marqués ■ $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_s < \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{se}$

Kablaun 47 - Densités de verres du système As-Se-Te.

	Formules "stoechiométriques"	Pourcentages atomiques			M	d_{exp}	d_{Se}	$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{Se} \%$	d_{Te}	$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{Te} \%$
		As	Se	Te						
verres des auteurs russes (1921)	$4As_2Se_3 - As_2Te_3$	40	48	12	83,18	4,75	4,88	+2,7	4,51	-5,1
	$3As_2Se_3 - As_2Te_3$	40	45	15	84,64	4,79	4,96	+3,6	4,56	-4,8
	$2As_2Se_3 - As_2Te_3$	40	40	20	87,07	4,85	5,10	+5,2	4,66	-3,9
	$As_2Se_3 - As_2Te_3$	40	30	30	91,94	4,98	5,37	+7,8	4,84	-2,8
	$2As_2Se_3 - 3As_2Te_3$	40	24	36	94,86	5,03	5,53	+9,9	4,96	-1,4
	$As_2Se_3 - 2As_2Te_3$	40	20	40	96,80	5,19	5,64	+8,7	5,04	-2,9
	$As_2Se_3 - 3As_2Te_3$	40	15	45	99,23	5,39	5,78	+7,2	5,13	-4,8
	$As_2Se_3 - 4As_2Te_3$	40	12	48	100,69	5,59	5,86	+8,7	5,19	-3,7
verres préparés par l'auteur		28,57	70,43	1	78,29	4,545	4,60	+1,2	4,32	-5,0
		28,57	69,43	2	78,78	4,56	4,63	+1,5	4,34	-4,8
		28,57	66,43	5	80,24	4,61	4,71	+2,2	4,40	-4,6
		28,57	61,43	10	82,67	4,71	4,84	+2,8	4,49	-4,7
	As_2Se_4Te	28,57	57,14	14,29	84,75	4,79	4,96	+3,6	4,57	-4,6
		28,57	51,43	20	87,53	4,895	5,12	+4,6	4,67	-4,6
	$As_2Se_3Te_2$	28,57	42,86	28,57	91,70	5,04	5,36	+6,4	4,84	-4,0

Kablaun 48 - Densités de verres As-Se-Tl-Te (verres préparés par l'auteur)

Pourcentages atomiques				M	d_{exp}	d_{Se}	$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{Se} \%$	d_{Te}	$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{Te} \%$
As	Se	Tl	Te						
11,5	84,5	3,0	1,0	82,74	4,66	4,85	+4,1	4,49	-3,7
11,5	83,5	3,0	2,0	83,23	4,70	4,88	+3,8	4,51	-4,1
11,5	80,5	3,0	5,0	84,69	4,75	4,96	+4,4	4,57	-3,8
11,5	75,5	3,0	10,0	87,12	4,85	5,11	+5,4	4,66	-3,9
11,5	70,5	3,0	15,0	89,55	4,95	5,23	+5,7	4,75	-4,0
11,5	65,5	3,0	20,0	91,99	5,05	5,37	+6,3	4,85	-4,0
11,5	55,5	3,0	30,0	96,85	5,25	5,64	+7,4	5,04	-4,0

Pour les séries marquées $\square \quad \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{Se} < \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{Te}$

4 - 2 - 2) Calcul des densités des verres de chalcogénures par une méthode d'additivité.

L'étude précédente permet d'obtenir des résultats sommaires concernant l'aspect général de la structure des verres de chalcogénures. Elle met l'accent sur les similitudes existant entre les divers réseaux, mais elle ne met pas en évidence les différences entre les structures, qui seules peuvent expliquer les écarts parfois importants existant entre les valeurs expérimentales des densités et celles que l'on obtient par le calcul à l'aide de la fonction linéaire ; c'est pourquoi, nous avons cherché une autre méthode permettant de prévoir, de façon plus exacte, la densité d'un verre de chalcogénure et en même temps de décrire la structure avec plus de précision. Nous utilisons pour cela la formule :

$$\frac{100}{d} = \sum \frac{P_i}{d_i}$$

(voir p. 40)

Pour plus de commodité, il est préférable ici d'introduire dans cette formule la teneur (X_i) en constituant i et M_i la masse de ce constituant. On sait que :

$$P_i = \frac{(X_i)M_i}{\sum (X_i)M_i} \cdot 100$$

et la formule devient :

$$d = \frac{\sum (X_i)M_i}{\sum (X_i) \frac{M_i}{d_i}} \quad (1)$$

a) Nous avons d'abord cherché à appliquer cette formule, en prenant comme constituants des verres, les corps simples à partir desquels ils ont été fondus. Les (X_i) sont alors les pourcentages atomiques en élément i ou les coefficients de l'élément i dans la formule stoechiométrique du verre ;

les M_i , les masses atomiques de ces éléments

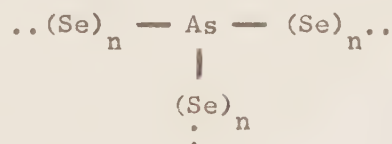
les facteurs d_i sont pris égaux aux densités des éléments.

Le choix des coefficients d_i pose parfois des problèmes, lorsque l'un des éléments constitutifs existe sous diverses formes allotropiques ayant des densités assez différentes, il est alors nécessaire de faire appel à des considérations sur la structure des verres. Examinons par exemple le cas de l'arsenic, il se présente sous deux formes :

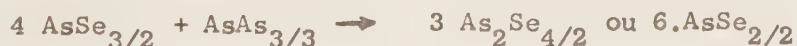
l'arsenic cristallin, forme α de densité 5,72

l'arsenic amorphe, forme β de densité 4,70

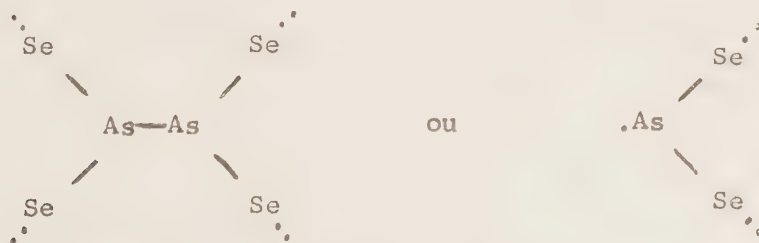
Pour un certain nombre de systèmes, nous avons calculé les densités d_α et d_β des verres, en utilisant successivement ces deux valeurs du coefficient d_i , pour l'arsenic*. Pour le système As-S, d_β est toujours plus proche que d_α des valeurs expérimentales (tableau 23 p.89). Pour le système As-Se, par contre d_α se rapproche plus des mesures lorsque le rapport $(Se)/(As) \geq 1,5$ (tableau 26, p.93 colonne II). Pour des systèmes plus complexes à 3 atomes, les résultats sont variables : pour les systèmes As-Se-Ge et As-Se-I, d_β donne presque toujours les meilleurs résultats (tableaux 31 et 34 col. III p.96-97) pour le système As-Se-Tl, au contraire c'est généralement d_α (tableaux 28 et 29 col. III et IV p.94,95). Dans certains cas simples, comme pour le système As-Se, il est possible de relier ces résultats à la structure des verres. La plupart de ceux-ci sont constitués (voir p.73) par des groupements trigonaux $AsSe_{3/2}$ liés entre eux par des chaînes d'atomes de sélénium excédentaires :



ces unités structurales n'existent que si $(Se)/(As) > 1,5$, le réseau est relativement compact, c'est dans ce domaine que d_α convient le mieux. Cependant, il existe des verres As-Se, pour lesquels $(Se)/(As) < 1,5$; dans ce cas, tous ou partie des groupements trigonaux $AsSe_{3/2}$ réagissent avec l'arsenic en excédent :



il apparaît un nouveau type de groupement : $As_2Se_{4/2}$ ou $AsSe_{2/2}$



et si $(Se)/(As) < 1$, des groupements $AsAs_{3/3}$ subsistent dans le verre. Dans ces deux derniers cas, il existe des liaisons As-As dans le verre; le réseau est

* A signaler que l'on a toujours $d_\alpha > d_\beta$, puisque la densité de As_α est supérieure à celle de As_β .

plus lâche, c'est ce qui explique sans doute qu'alors d_β donne des résultats plus proches des valeurs expérimentales que d_α . On remarque aussi qu'au voisinage de la limite (Se)/(As) = 1,5 ; l'écart relatif entre la densité mesurée et la meilleure valeur calculée d_α ou d_β est assez important (tab.26 p.93) probablement parce que dans cette zone, le réseau contient à la fois des groupements $\text{AsSe}_{3/2}$ sans liaisons As-As et des groupements $\text{As}_2\text{Se}_{4/2}$ avec des liaisons As-As.

En résumé l'application de la formule (I), en utilisant comme constituants des verres les corps simples à partir desquels ils ont été formés, permet de prévoir la densité d'un verre de chalcogénure, dans la mesure où l'on peut proposer des règles pour le choix des coefficients d_i . De ce fait l'intérêt principal de cette méthode provient des renseignements qu'elle fournit sur la structure des verres : elle permet de connaître le comportement et les variations de l'encombrement des atomes individuels des corps simples, lorsqu'ils sont inclus dans un réseau vitreux.

b) Dans la méthode précédente d'application de la formule (I) le choix des coefficients d_i nécessite de tenir compte de la structure du verre formé ; c'est pourquoi, nous avons essayé d'appliquer cette formule (I) directement en considérant cette structure : au lieu de choisir comme constituants des verres les corps simples de départ, nous prenons les unités structurales qui forment le réseau. Les (X_i) sont alors les teneurs en unités structurales d'un même type, les M_i les masses de ces unités, les coefficients d_i les densités des verres formés à l'aide d'un seul type de ces unités (voir p.14).

Pour le système arsenic-sélénium, par exemple, nous avons vu les groupements suivants : $\text{SeSe}_{2/2}$ formés par les atomes de sélénium excédentaires des chaînes, $\text{AsSe}_{3/2}$, $\text{AsSe}_{2/2}$, $\text{AsAs}_{3/3}$; les d_i correspondants seront respectivement : la densité du verre de sélénium pur, formé seulement de groupements $\text{SeSe}_{2/2}$ ($d = 4,28$), celle du verre AsSe_3 correspondant à $\text{AsSe}_{3/2}$ ($d = 4,59$), celle du verre As_2Se_2 correspondant à $\text{AsSe}_{2/2}$ ($d = 4,53$) et comme il n'existe pas de verre d'arsenic pur, la densité du groupement $\text{AsAs}_{3/3}$ est prise égale à celle de l'arsenic amorphe, forme β ($d = 4,70$). A partir de la composition stoechiométrique de chaque verre, nous déterminons le nombre d'unités structurales des différents type contenu dans chaque réseau et à l'aide de la formule (I), nous calculons la densité des verres. Le tableau 26 col.III p.93 donne les résultats obtenus d : la précision est nettement supérieure à celle que l'on obtient en partant des densités différentes des corps simples, par exemple d_α et d_β .

Cette dernière méthode d'application de la formule (I) apparaît comme la plus exacte, pour prévoir la densité d'un verre de chalcogénure et pour décrire en même temps les différentes unités structurales qui constituent son réseau. Si l'on veut encore améliorer sa précision, il faut introduire dans la formule (I), un "facteur" permettant de tenir compte du traitement thermique. En pratique, nous déterminons, pour chaque unité structurale, les valeurs des coefficients d_1 correspondant à un état thermique donné et suivant l'état thermique du verre dont nous voulons calculer la densité, nous utilisons les coefficients d_1 appropriés. Examinons par exemple le système As-Se-Tl. L'introduction de thallium dans un réseau As-Se provoque la rupture des chaînes de sélénium avec formation de groupes polaires (voir p.73). Aux quatre types d'unités structurales qui peuvent exister dans les verres As-Se : $\text{SeSe}_{2/2}$, $\text{As}_2\text{Se}_{4/2}$, $\text{AsAs}_{3/3}$ s'en ajoutent d'autres :

si $(\text{Tl})/(\text{As}) < 1$



si $(\text{Tl})/(\text{As}) > 1$



Or, les verres contenant ces seules unités, respectivement de composition stoechiométrique AsSe_2Tl et $\text{As}_2\text{Se}_5\text{Tl}_4$, ne peuvent être obtenus que par refroidissement rapide. En utilisant leurs densités, respectivement 6,46 et 7,14 ; dans les calculs, nous n'obtenons des résultats d_{c1} très proches des mesures, que pour les verres obtenus par trempe (tabl.28 col.V p.94 , tabl.29 col.IV p.95) Pour calculer les coefficients d_1 , correspondant à ces deux unités, pour des verres partiellement recuits, nous écrivons la formule (I) sous la forme :

$$d_1 = \frac{(X_1)M_1}{\frac{1}{d} \sum (X_1)M_1 + \sum_{j=1}^n (X_j) \frac{M_j}{d_j}}$$

dans laquelle d représente les densités des verres du système, obtenus par refroidissement lent et contenant le plus de ces deux unités structurales nous obtenons ainsi :

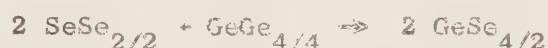
$$d_{\text{AsSe}_{2/2}\text{Se}^-\text{Tl}^+} = 6,68^*$$

$$d_{\text{AsSe}_{1/2}2\text{Se}^-\text{Tl}^+} = 7,45^*$$

* Ces valeurs correspondent aux densités qu'auraient les verres de composition AsSe_2Tl et $\text{As}_2\text{Se}_5\text{Tl}_4$, s'il était possible de les obtenir par refroidissement lent ; elles sont nettement supérieures aux densités de ces mêmes verres trempés (respectivement 6,46 et 7,14).

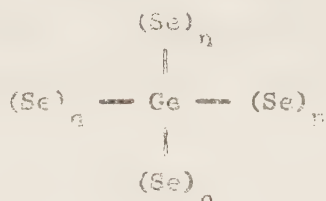
ces nouvelles valeurs permettent d'obtenir, pour les verres refroidis dans le four, des densités calculées d_{c2} plus proches que les d_{c1} (tableau 28 col.VI, p.94). Cette méthode permet de résoudre le cas des systèmes où il n'est pas possible d'obtenir certains verres formés d'un seul type de groupement, c'est par exemple le cas du système germanium-sélénium.

Nous déterminons d'abord les différentes unités structurales existant dans ce système. Le germanium cristallin est constitué par une association d'unités structurales $\text{GeGe}_{4/4}$ dans lesquelles un atome de germanium est placé au centre d'un tétraèdre au sommet duquel sont situés 4 atomes identiques (88). Ce germanium réagit avec le sélénium (89) :



à condition que $(\text{Se})/(\text{Ge}) = 2^*$

De tels verres sont constitués par des groupements $\text{GeSe}_{4/2}$ liés entre eux par des chaînes d'atomes de sélénium excédentaires :



Le verre de composition stoechiométrique GeSe_2 , qui contiendrait le seul groupement $\text{GeSe}_{4/2}$, n'a jamais pu être obtenu, même par refroidissement rapide du liquide. Nous avons donc déterminé le coefficient d_1 correspondant au groupement $\text{GeSe}_{4/2}$ par la méthode indiquée dans l'exemple précédent, et nous utilisons ce coefficient pour calculer les densités des autres verres Ge-Se (tableau 30 p.96) colonne IV).

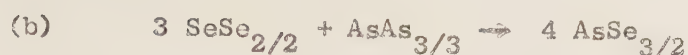
Nous avons aussi effectué le calcul des densités des verres As-Se-Ge. Nous avons d'abord cherché les différentes sortes d'unités structurales pouvant exister dans de tels verres. Si l'on met en présence ces trois corps simples, plusieurs réactions sont possibles :



cette réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur de :

* C'est toujours le cas puisque selon Ayo et Kokorina (98), la limite de formation du verre est obtenue pour $(\text{Se})/(\text{Ge}) = 3$

$$(-\Delta H_{298}^O)_a = 68 \text{ kcal/mole}$$



avec :

$$(-\Delta H_{298}^O)_b = 54 \text{ kcal/mole} \quad (\text{voir p. 73})$$

et puisque la réaction (a) est la plus exothermique, elle a lieu en priorité, la réaction (b) n'a lieu que s'il reste assez de sélénium non combiné au germanium, on doit avoir :

$$(\text{Se}) \geq 1,5 (\text{As}) + 2 (\text{Ge})$$

Dans le cas de l'inégalité, il y a plus de sélénium qu'il n'en faut pour saturer l'arsenic et le germanium ; avec les groupements $\text{GeSe}_{4/2}$ et $\text{AsSe}_{3/2}$, il y a aussi des unités structurales $\text{SeSe}_{2/2}$.

Lorsque la quantité de sélénium devient inférieure aux proportions indiquées plus haut, la réaction (a) a toujours lieu en priorité, mais à la réaction (b), fait progressivement place la réaction (c) :



réaction légèrement exothermique :

$$(-\Delta H_{298}^O)_c = 18 \text{ kcal/mole}$$

une nouvelle unité structurale apparaît $\text{As}_2\text{Se}_{4/2}$ et s'ajoute aux unités $\text{GeSe}_{4/2}$ et $\text{AsSe}_{3/2}$, il n'y a plus d'unité $\text{SeSe}_{2/2}$. Les trois réactions (a), (b), (c) ont lieu simultanément lorsque :

$$1,5 \text{ 5As} + 2 (\text{Ge}) \geq (\text{Se}) > (\text{As}) + 2 (\text{Ge})$$

Puis lorsque :

$$(\text{Se}) = (\text{As}) + 2 (\text{Ge})$$

il n'y a plus que les réactions (a) et (c), l'unité structurale $\text{AsSe}_{3/2}$ ne se forme plus, il n'y a que les unités structurales $\text{GeSe}_{4/2}$ et $\text{As}_2\text{Se}_{4/2}$. Lorsque la quantité de sélénium devient encore plus faible :

$$(\text{As}) + 2 (\text{Ge}) \geq (\text{Se}) > 2 (\text{Ge})$$

les réactions (a) et (c) ont lieu et avec elles, les unités structurales

$\text{GeSe}_{4/2}$ et $\text{As}_2\text{Se}_{4/2}$ se forment, mais en plus, il reste de l'arsenic qui n'a pas réagit $\text{AsAs}_{3/3}$.

Lorsque :

$$(\text{Se}) = 2 (\text{Ge})$$

il y a juste assez de sélénium pour saturer le germanium et former les unités structurales $\text{GeSe}_{4/2}$, par la réaction (a) ; la réaction (c) n'a plus lieu, tout l'arsenic reste en unités structurales $\text{AsAs}_{3/3}$.

Enfin si :

$$(\text{Se}) < 2 (\text{Ge})$$

il n'y a plus assez de sélénium pour saturer le germanium, aux unités structurales $\text{GeSe}_{4/2}$ et $\text{AsAs}_{3/3}$ s'ajoutent des unités $\text{GeGe}_{4/4}$ formées par les atomes de germanium qui n'ont pas réagi.

Les coefficients d_1 relatifs à chacune des unités structurales de ce système As-Se-Ge sont tous connus, sauf celui qui correspond à $\text{GeGe}_{4/4}$; nous l'avons déterminé par déduction (voir p.109) ; dans les verres obtenus par refroidissement lent, nous trouvons :

$$d_{\text{GeGe}_{4/4}} = 5,78$$

Nous calculons ensuite les densités d_c des verres, que nous comparons (p.96, tableau 31 colonne IV) aux mesures expérimentales.

4 - 3 Indice de réfraction des verres de chalcogénures

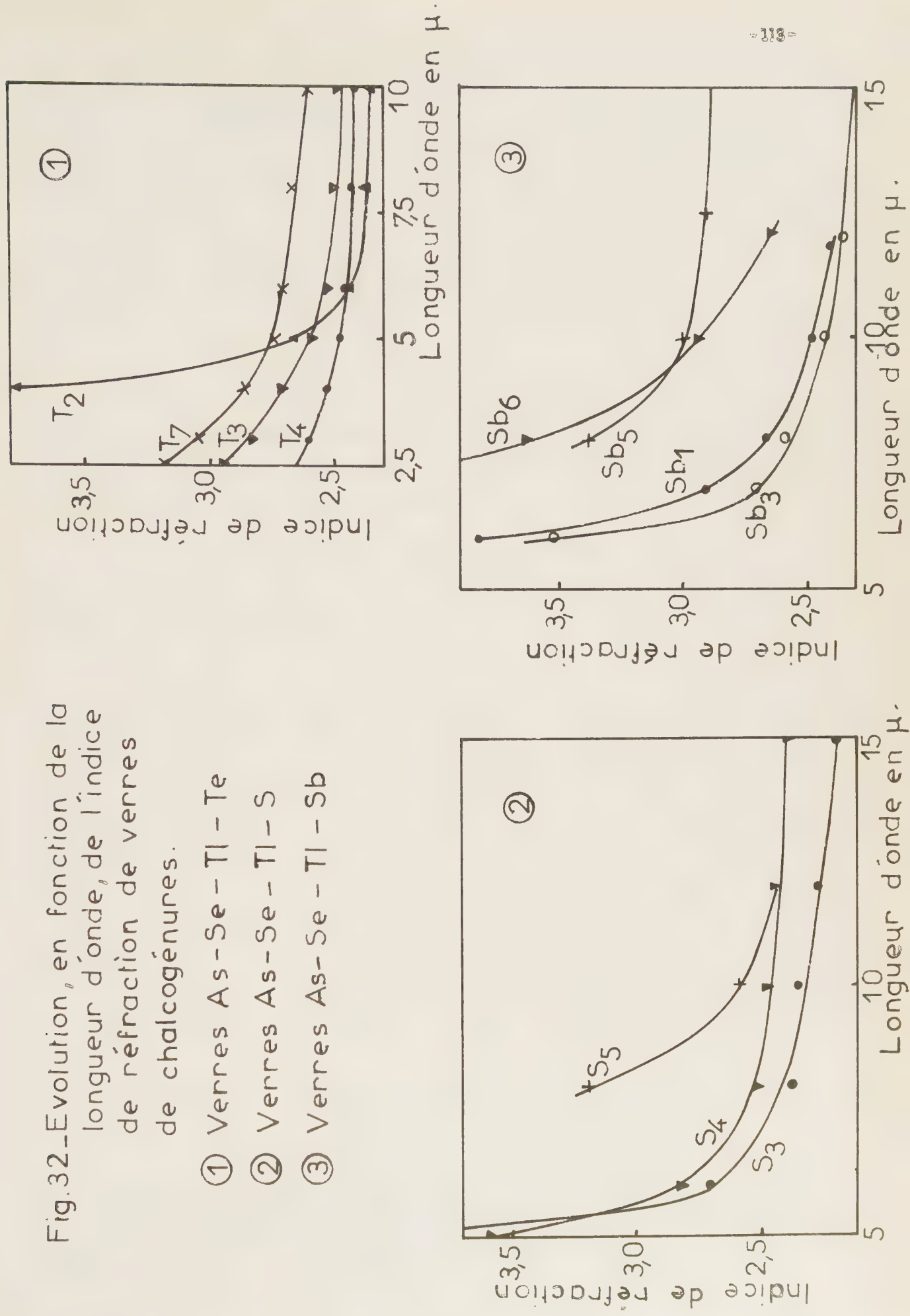
Par la méthode proposée par Lin (30) (voir p.12), nous avons mesuré l'indice de réfraction de quelques verres de notre fabrication, à savoir du verre "A" du système ternaire As-Se-Tl et de quelques-uns des verres quaternaires préparés à partir de ce spécimen.

Pour les différents verres examinés et en dehors des bandes d'absorption, nous avons observé une diminution de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde ; les figures 32 montrent son évolution pour les verres As-Se-Tl-Te, As-Se-Tl-S, As-Se-Tl-Sb*.

* Billian et Jerger (56) ont obtenu des résultats analogues pour 18 verres du système As-Se-Te.

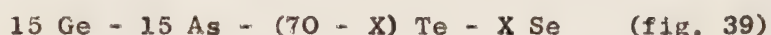
Fig.32-Evolution, en fonction de la longueur d'onde, de l'indice de réfraction de verres de chalcogénures.

- ① Verres As-Se-Tl-Te
- ② Verres As-Se-Tl-S
- ③ Verres As-Se-Tl-Sb



En général, pour les différents systèmes étudiés, l'indice de réfraction des verres croît avec leur masse moléculaire M ; par exemple pour le système As-Se-Tl-Te, le remplacement d'une partie des atomes de sélénium par des atomes de tellure plus lourds provoque une augmentation de l'indice. Dans une étude précédente (66), nous avons montré qu'aux longueurs d'onde situées hors des zones d'absorption, l'indice de réfraction des verres de ce système pouvait être considéré comme une fonction linéaire du pourcentage atomique x en tellure en exprimant ce pourcentage x en fonction de la masse moléculaire M (voir p.87) il vient : $n = pM + q$, (fig. 33 et 34), le tableau 49 indique les valeurs de n à 8 et 10 microns.

Cette propriété reste valable pour un certain nombre de verres de différents systèmes : nos verres As-Se-Tl-S (fig. 35), pour lesquels nous avons noté au tableau 50 les valeurs de n à 10 microns, des verres As-Se-Te (fig. 36) ainsi que d'autres de formule générale :



Pour le système As-Se-Tl-Sb, (tableau 51) l'écart par rapport à la linéarité est plus important (fig. 38).

En principe, à chaque système étudié et pour une longueur d'onde donnée, correspond un couple de paramètres différents ; cependant, lorsque plusieurs systèmes sont constitués à base des mêmes éléments du groupe périodique VIA, le même couple de paramètres peut pratiquement convenir pour tous ces systèmes, comme pour les densités. Ainsi, les valeurs $p = 0,0254$, $q = 0,67$ correspondant aux verres As-Ge-Te-Se (tableau 52) à base de sélénium et de tellure peuvent servir à calculer les indices n_g^0 d'autres verres à base des mêmes éléments. C'est le cas par exemple pour les verres As-Se-Te cités ci-dessus (tableau 53). Pour d'autres verres As-Se-Te, du système pseudo-binaire $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{As}_2\text{Te}_3$, dont nous avons déterminé les indices de réfraction à partir des pertes par réflexion (voir p.13 formule 1), le calcul à l'aide de ces paramètres donne des résultats variables* (tableau 54). Pour nos verres As-Se-Tl-Te, les valeurs

* Si l'on considère la formule générale de ces verres :



Kolomietz et Pavlov (123) ont montré qu'au delà de 2,5 microns, les pertes par réflexion r ne variaient pratiquement plus avec la longueur d'onde si $x < 20$, c'est pourquoi les valeurs obtenues à l'aide des paramètres sont assez proches des valeurs expérimentales seulement pour les verres à faible teneur en tellure ; ce n'est plus le cas lorsque $x > 20$.

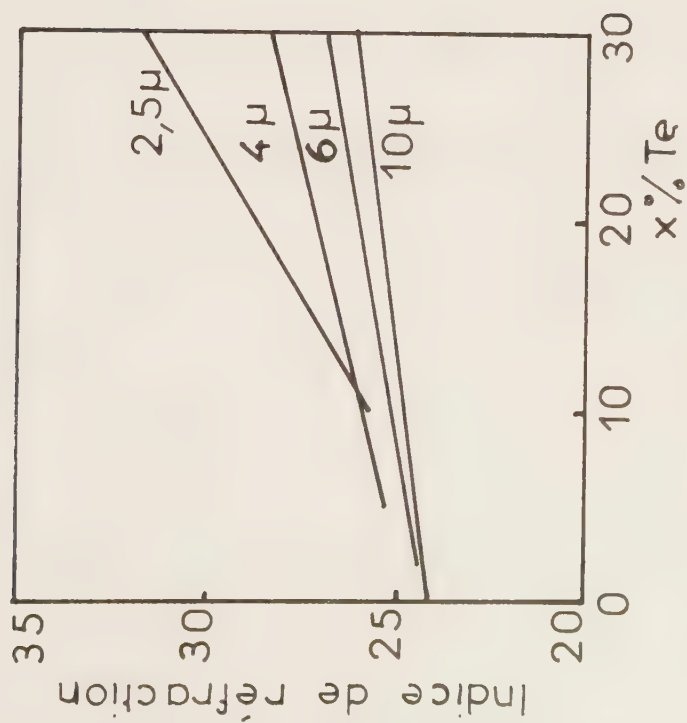
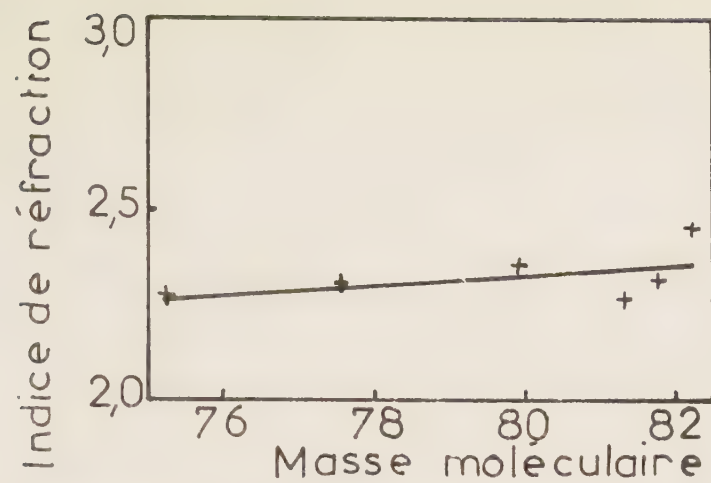


Fig. 33 - Evolution, en fonction du pourcentage atomique en tellure, aux longueurs d'onde indiquées, de l'indice de réfraction des verres As-Se-Tl-Te.



Fig. 34 - Evolution, en fonction de la masse moléculaire moyenne, de l'indice de réfraction des verres As-Se-Tl-Te.

- ① Pour une longueur d'onde de 8 μ.
- ② Pour une longueur d'onde de 10 μ.



- 116 -

Fig.35 - Evolution, à 10μ , en fonction de la masse moléculaire moyenne, de l'indice de réfraction de verres As-Se-Tl-S.

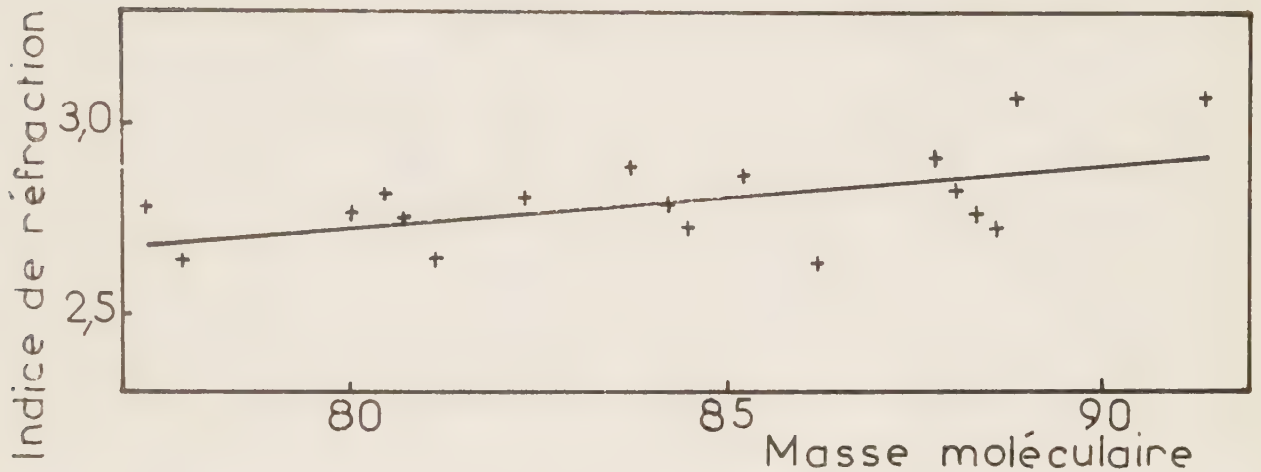


Fig.36 - Evolution, à 8μ , en fonction de la masse moléculaire moyenne, de l'indice de réfraction de verres As-Se-Te.

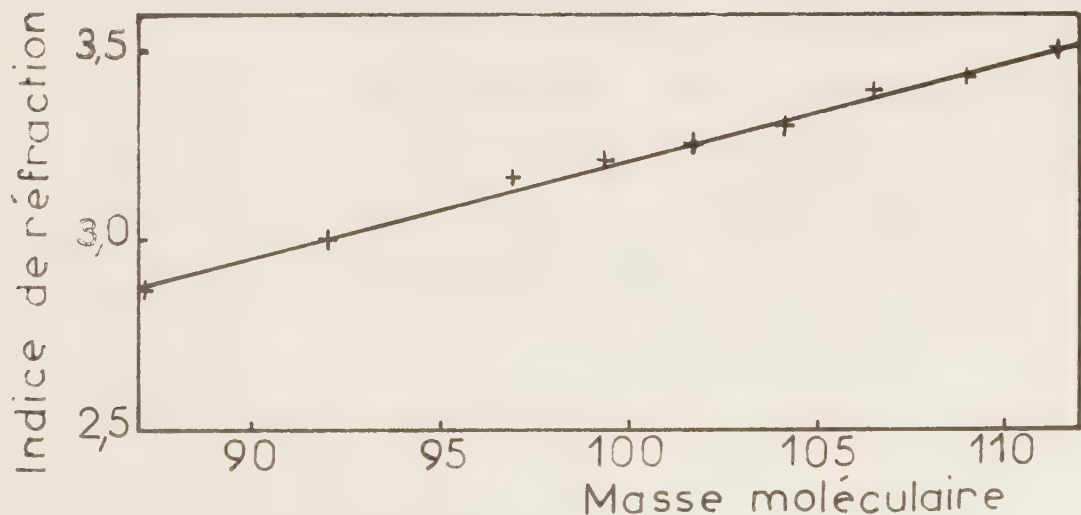


Fig.37 - Evolution, à 8μ , en fonction de la masse moléculaire moyenne, de l'indice de réfraction de verres Ge-As-Te-Se.

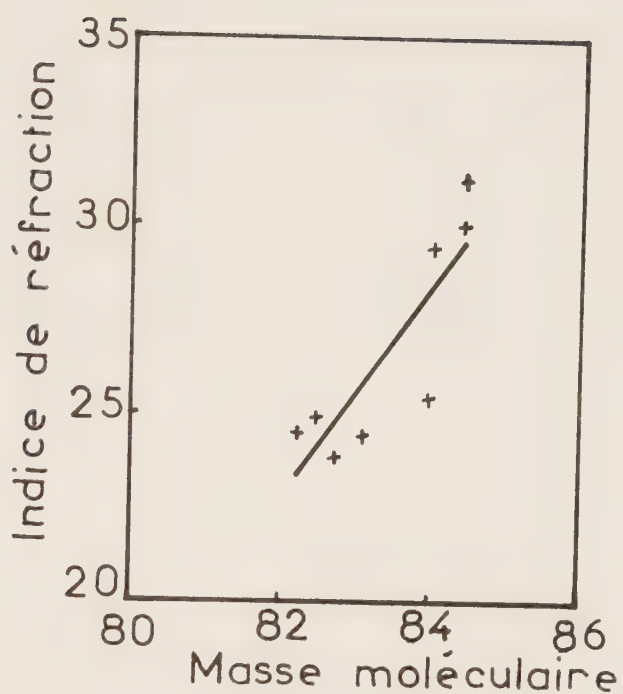


Fig.38 - Evolution, à 10 microns, en fonction de la masse moléculaire moyenne de l'indice de réfraction de verres As-Se-Tl-Sb.

Tableau 49 - Indices de réfraction des verres As - Se - Te - Te

$x\% \text{Te}$	M	$n_{\text{g exp.}}$	$n_{10 \text{ exp.}}$	n'_{g}	$\frac{\Delta n}{n} \%$	n_{Σ}	$\left(\frac{\Delta n}{n}\right)_{n_{\text{g}}} \%$	$\left(\frac{\Delta n}{n}\right)_{n'_{\text{g}}} \%$
0	82,26	2,475	2,45	2,46	+11,5	2,67	+7,9	+3,4
1	82,74	2,44	2,43	2,47	+13,6	2,68	+9,8	+3,4
2	83,23	2,38	2,36	2,48	+17,0	2,705	+13,7	+3,0
5	84,69	2,505	2,475	2,82	+12,6	2,74	+9,4	+2,9
10	87,12	2,44	2,41	2,88	+18,2	2,82	+15,6	+2,1
15	89,55	2,47	2,44	2,94	+19,2	2,90	+17,4	+1,6
20	91,99	2,64	2,64	3,01	+13,9	2,99	+13,3	+0,7
30	96,85	2,67	2,61	3,13	+17,2 moyenne $\sim 15\%$	3,185	+19,3 moyenne $\sim 13\%$	-1,7 moyenne $\sim 2\%$

Tableau 50 -

Indices de réfraction
de verres As - Se - Te - S

S%	M	n_{10}
0	82,26	2,45
1	81,19	2,315
2	81,32	2,265
5	79,91	2,355
10	77,57	2,30
15	75,22	2,275

Tableau 51 Indices de réfraction

de verres As - Se - Te - Sb

verres	Pourcentages atomiques				M	n_{10}
	As	Se	Te	Sb		
A	11,5	85,5	3,0	-	82,26	2,45
Sb ₁	11,0	85,5	3,0	0,5	82,49	2,49
Sb ₂	10,5	85,5	3,0	1,0	82,73	2,38
Sb ₄	11,5	83,5	3,0	2,0	83,11	2,44
Sb ₅	11,5	81,5	3,0	4,0	83,97	2,54
Sb ₆	11,5	80,5	3,0	5,0	84,40	3,00
Sb ₈	10,5	82,5	3,0	4,0	84,01	2,94
Sb ₉	10,5	81,5	3,0	5,0	84,44	3,12

tableau 52. Indices de refraction des verres Ge-As-Te-Se
15 Ge, 15 As, (70-X) Te, X Se

X	M	$n_{\text{с exp}}(60)$	$n'_{\text{с}}$	$\frac{\Delta n}{n} \%$
0	111,447	3,50	3,501	0,0
5	109,015	3,43	3,44	+0,3
10	106,583	3,395	3,38	-0,5
15	104,151	3,30	3,32	+0,5
20	101,719	3,25	3,25	0,0
25	99,287	3,21	3,19	-0,6
30	96,855	3,17	3,13	-1,3
40	91,991	3,00	3,01	+0,2
50	87,127	2,87	2,88	+0,5

Tableau 53 - Indices de réfraction de verres As-Se-Te

numéro des verres	Pourcentages Poudéraux			M	n_D^{20} (56)	n'_8	$\frac{\Delta n}{n} \%$
	As	Se	Te				
1	38,7	61,3	—	77,34	2,78	2,63	-5,2
2	27,5	72,5	—	77,81	2,64	2,65	+0,3
3	40	35	25	85,24	2,87	2,84	-1,2
4	40	25	35	88,90	3,065	2,93	-4,5
5	30	30	40	91,42	3,07	2,99	-2,5
6	20	60	20	84,50	2,73	2,82	+3,2
7	35	45	20	83,77	2,89	2,80	-3,2
9	45	45	10	80,07	2,765	2,70	-2,2
10	25	45	30	87,82	2,915	2,90	-0,5
11	30	60	10	80,73	2,755	2,72	-1,2
12	10	60	30	88,61	2,73	2,92	+7,0
13	20	50	30	88,09	2,83	2,91	+2,8
14	20	70	10	81,18	2,645	2,73	+3,3
16	35	55	10	80,50	2,82	2,71	-3,7
17	30	55	15	82,33	2,81	2,76	-1,7
18	25	55	20	84,25	2,79	2,81	+0,7
19	20	55	25	86,25	2,635	2,86	+8,6
20	15	55	30	88,35	2,77	2,91	+5,2

moyenne
± 3,2 %

Kabareu 54 - Indices de refraction des verres $As_2Se_3 - As_2Te_3$

Compositions "théorétiques" des verres	Pourcentages atomiques			M	n_c	$n_{2,5}$	n'_g	$\frac{\Delta n}{n} \%$	Proportions en unités structurales		n_{60}	$\frac{\Delta n}{n} \%$	n_{Σ}	$\frac{\Delta n}{n} \%$	$n_{\Sigma'}$	$\frac{(\Delta n)}{n} \%$
	As	Se	Te						As_2Se_3	As_2Te_3						
As_2Se_3	40	60	-	77,34	0,21*	2,692	2,635	-2,1	100	-	2,632	0,00	2,60	+4,1	2,632	0,0
$4As_2Se_3 - As_2Te_3$	40	48	12	83,18	0,233	2,66	2,783	-2,9	20	80	3,030	+5,7	2,92	+1,7	2,870	+0,1
$3As_2Se_3 - As_2Te_3$	40	45	15	84,64	0,239	2,911	2,820	-3,3	15	85	3,111	+6,1	2,95	+1,0	2,919	+0,1
$2As_2Se_3 - As_2Te_3$	40	40	20	87,07	0,25*	3,000	2,826	-3,9	66,61	33,39	3,241	+2,0	3,00	0,0	2,995	-0,2
$As_2Se_3 - As_2Te_3$	40	30	30	91,94	0,28*	3,248	3,0055	-7,5	50	50	3,496	+4,6	3,12	-4,0	3,114	-2,3
$As_2Se_3 - 3As_2Te_3$	40	20	36	94,855	0,306	3,444	3,0435	-10,0	40	60	3,630	+5,4	3,155	-2,4	3,252	-5,4
$As_2Se_3 - 2As_2Te_3$	40	20	40	95,80	0,32*	3,605	3,129	-13,1	33,33	66,66	3,785	+5,0	3,34	-7,4	3,491	-3,2
$As_2Se_3 - 3As_2Te_3$	40	15	45	99,23	0,336	3,7585	3,191	-15,1	25	75	3,980	+5,9	3,61	-4,0	3,847	+2,3
$As_2Se_3 - 4As_2Te_3$	40	12	48	-	-	3,867	-	-	20	80	4,031	+4,2	3,595	-7,1	3,864	-0,1
As_2Te_3	40	-	60	106,53	0,39*	4,326	3,376	-21,9	-	100	4,326	0,0	3,85	-11,1	4,326	0,00
												mojezna N±5%		mojezna N±5%		mojezna N±1,8%

Nota - Pour les verres marqués * les valeurs de n_c ont été déterminées par Kolomietz et Pavlov (-123), les autres valeurs de n_c ont été déduites de la courbe $n = f(x)$ ou x est le pourcentage en tellure.

expérimentales sont plus faibles que les valeurs calculées (tableau 49 p.118)

Ces paramètres permettent aussi le calcul des indices de réfraction de verres à base de tellure seul ; au tableau 55, nous comparons les valeurs calculées aux valeurs expérimentales fournies par la littérature, à deux exceptions près, les écarts relatifs sont inférieurs à 5%.

En résumé, cette étude sur les indices de réfraction des verres de chalcogénures permet de tirer des conclusions de même ordre que l'étude précédente sur les densités : le rôle important joué par les éléments du groupe périodique VIA dans la formation des réseaux vitreux. Ici, la même fonction linéaire convient à la fois pour les verres à base de tellure seul et pour les verres contenant à la fois du sélénium et du tellure. Pour ces derniers, comme dans le cas des fonctions $d = f(M)$, ce sont bien les paramètres correspondant à l'élément le plus lourd du groupe VIA, qui représentent le mieux les variations $n = f(M)$.

Faute de données expérimentales, il ne nous a pas été possible de généraliser ce résultat, en calculant les valeurs des paramètres correspondant aux verres à base des autres éléments du groupe VIA : Se, S. Nous n'avons préparé que quelques verres de ce type, dont nous avons indiqué au tableau 56 les valeurs mesurées des indices de réfraction.

4 - 4 Relations entre l'indice de réfraction et la densité des verres de chalcogénures.

Ces relations sont destinées à confirmer et à préciser les hypothèses déjà émises sur la structure des verres de chalcogénures, notamment la constitution des réseaux à partir d'unités structurales bien définies. Elles permettront aussi de déterminer l'indice de réfraction de certains verres si l'on connaît leur densité ou l'inverse. Deux relations ont été utilisées : la relation de Gladstone-Dale et la relation de Lorentz-Lorenz.

4 - 4 - 1) Relation de Gladstone-Dale.

Comme nous l'avons précisé p.14 cette formule semblant la plus appropriée pour traduire le désordre des réseaux vitreux, nous l'avons utilisée avec succès pour les verres aux oxydes de métaux lourds (p.45) ; nous cherchons à l'étendre aux verres de chalcogénures en introduisant la fraction molaire (X_i) en unité structurale de type i :

Tableau 55 - Indices de réfraction de verres à base de tellure

Formule "stoechiométrique"	M	n_{exp}	n'_8	$\frac{\Delta n}{n} \%$
$Si_6 As_4 Sb Te_3$	86,92	2,95	2,88	-2,4
$Si As Te_2$	84,55	2,93	2,945	+0,5
$Ge_2 As_{11} Te_7$	93,125	3,30	3,04	-8,0 □
$Si_3 Ge_2 As_5 Te_{10}$	94,00	3,06	3,06	0,0
$Ge As_{11} Te_8$	95,88	3,10	3,11	+0,2
$Si_3 P_3 Te_{14}$	92,18	3,30	3,16	-4,1
$Ge As_4 Te_5$	103,05	3,30	3,24	-1,9
$Si_3 P_2 Te_{15}$	103,01	3,40	3,29	-3,3
$Ge_3 P_3 Te_{14}$	104,85	3,50	3,33	-4,3
$Si_3 P Te_{14}$	105,65	3,45	3,35	-2,8
$Ge_2 P Te_7$	106,935	3,10	3,39	+9,2 □
$Ge As_2 Te_7$	111,55	3,55	3,505	-1,3
				moyenne de 2 à 3%

Tableau 56 - Indices de réfraction de verres à base de sélénium

Verre	Pourcentages atomiques						M	n_{exp}
	As	Se	Te	Sb	Ge	Si		
Sb_1	11,0	85,5	3,0	0,5	—	—	82,49	2,64
Sb_2	10,5	85,5	3,0	1,0	—	—	82,73	2,75
Sb_4	11,5	83,5	3,0	2,0	—	—	83,11	2,58
Sb_5	11,5	81,5	3,0	4,0	—	—	83,91	2,68
Sb_6	11,5	80,5	3,0	5,0	—	—	84,40	3,00
Sb_8	10,5	82,5	3,0	4,0	—	—	84,01	2,64
Sb_9	10,5	81,5	3,0	5,0	—	—	84,44	3,12
G_1	10,5	85,5	3,0	—	1,0	—	82,23	2,62
G_2	6,5	85,5	3,0	—	5,0	—	82,14	2,60
Si_1	11	85,5	3,0	—	—	0,5	82,02	2,70
Si_2	10,5	85,5	3,0	—	—	1,0	81,79	3,00

$$\frac{n - 1}{d} = \frac{\sum \frac{(n_{oi} - 1)}{d_{oi}} (X_i) M_i}{\sum (X_i) M_i} = \frac{\sum \partial_{gi} (X_i) M_i}{\sum (X_i) M_i} \quad (\text{voir p.15})$$

Examinons par exemple les verres du système $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{As}_2\text{Te}_3$; ils sont constitués par une association de groupements :

$\text{AsSe}_{3/2}$ ($M_i = 193,362$; $n_{oi} = 2,692$; $d_{oi} = 4,59$)

$\text{AsTe}_{3/2}$ ($M_i = 266,322$; $n_{oi} = 4,326$; $d_{oi} = 5,57$)

La précision sur l'indice de réfraction calculé n_{GD} (de l'ordre de 5%) (tab.54 p.120) est inférieure à celle que nous avons obtenue pour les verres aux oxydes de métaux lourds (en général $< 1\%$). L'écart provient sans doute de la différence entre la nature des liaisons dans ces deux types de verres. Comme nous le verrons plus loin, le caractère covalent des liaisons est beaucoup plus prononcé dans les verres de chalcogénures que dans les verres aux oxydes.

4 - 4 - 2) Relation de Lorentz-Lorenz.

On a :

$$R_L = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

où R_L est la réfraction moléculaire du verre,
 n l'indice de réfraction,
 M la masse moléculaire,
 d la densité.

A) Calculs de R_L

A partir de la relation précédente nous calculons la réfraction moléculaire pour les verres d'un certain nombre de systèmes déjà envisagés.

a) Système As-Se-Tl-Te.

Les valeurs calculées sont portées au tableau 57.

b) Système As-Se-Te.

Les résultats de nos calculs effectués pour les verres du système binaire $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{As}_2\text{Te}_3$ sont notés au tableau 58.

Tableau 57 - Réfractions moléculaires des verres As-Se-Te

%Te	M	d	n_s	R_L	R_Σ	$\frac{\Delta R}{R} \%$
0	82,26	4,65	2,415	11,16	11,88	+6,5
1	82,74	4,66	2,44	11,06	11,95	+8,1
2	83,23	4,70	2,38	10,77	12,01	+11,5
5	84,69	4,75	2,505	11,37	12,21	+7,4
10	87,12	4,85	2,44	11,19	12,55	+12,2
15	89,55	4,95	2,47	11,52	12,88	+11,8
20	91,99	5,05	2,64	12,12	13,22	+9,1
30	96,85	5,25	2,67	12,39	13,89	+12,1
						moyenne N 10%

Tableau 58 - Réfractions moléculaires des verres $As_2Se_3 - As_2Te_3$

Pourcentages atomiques			M	d ()	n	R_L	R_Σ	$\frac{\Delta R}{R} \%$	Proportions en unités structurales		R_Σ'	$\frac{\Delta R}{R} \%$
As	Se	Te							$AsSe_{3/2}$	$AsTe_{3/2}$		
40	60	—	77,34	4,59	2,692	11,38	11,72	+3,0	100	—	11,38	0,0
40	48	12	83,18	4,75	2,866	12,37	12,52	+1,2	80	20	12,38	+0,1
40	45	15	84,64	4,79	2,917	12,63	12,72	+0,7	75	25	12,63	0,0
40	40	20	87,07	4,85	3,000	13,06	13,06	0,0	66,67	33,33	13,04	-0,2
40	30	30	91,94	4,98	3,248	14,05	13,73	-2,3	50	50	13,88	-1,2
40	24	36	94,855	5,03	3,444	14,78	14,13	-4,4	40	60	14,37	-2,8
40	20	40	96,80	5,19	3,605	14,92	14,40	-3,5	33,33	66,66	14,71	-1,4
40	15	45	99,23	5,39	3,7585	14,99	14,73	-1,7	25	75	15,12	+0,9
40	12	48	100,69	5,39	3,867	15,38	14,93	-2,9	20	80	15,37	-0,1
40	—	60	106,53	5,57	4,326	16,37	15,74	-3,9	—	100	16,37	0,0
								moyenne N 2,5				moyenne N 0,7

c) Verres divers.

Pour un certain nombre de verres, dont nous avons trouvé les densités et les indices de réfraction dans la littérature ; nos valeurs de R_L sont indiquées au tableau 59.

B) Calcul de R_Σ

Pour nombre de substances, la réfraction moléculaire R peut être considérée comme la somme des réfractions atomiques ou ioniques des différents atomes ou ions qui constituent la molécule :

$$R_\Sigma = \sum (X_i) R_i$$

(X_i) étant la fraction atomique ou ionique en constituant i ,

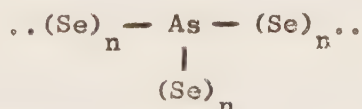
R_i la réfraction atomique ou ionique de ce constituant i .

Nous avons cherché dans quelle mesure cette relation pouvait s'appliquer aux verres précédents. Pour cela nous avons essayé de préciser la nature exacte des liaisons chimiques dans les verres de chalcogénures.

La formule proposée par Pauling (p. 7), permet de déterminer quantitativement le caractère ionique de la liaison entre deux atomes ; compte-tenu des électronégativités Z des éléments qui nous intéressent :

$$Z_{As} = 2,0 \quad Z_{Se} = 2,4 \quad Z_{Te} = 2,1 \quad Z_{Tl} = 1,8$$

les liaisons dans les verres de chalcogénures sont en majorité covalentes, par exemple, les liaisons As-Se et As-Te sont respectivement à 96% et 99% homopolaires*. La liaison Se.. Tl ne l'est qu'à 91%, c'est pourquoi l'introduction de thallium dans un système vitreux arsenic-sélénium de type :



provoque (voir p. 73) une rupture des chaînes de sélénium, avec apparition de

* L'expérience vérifie assez bien ces données puisque l'étude aux rayons "X" de verres à base d'arsenic et de sélénium, d'arsenic et de tellure (124) montre que les distances As-Se et As-Te dans ces verres sont respectivement de 2,44 Å et 2,76 Å, valeurs qui représentent presque la somme des rayons de covalence des éléments en question :

$$r_{As} = 1,21 \text{ Å} \quad r_{Se} = 1,17 \text{ Å} \quad r_{Te} = 1,37 \text{ Å} \quad (11)$$

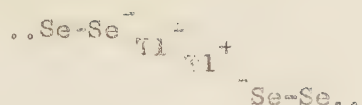
d'où

$$r_{As} + r_{Se} = 2,38 \text{ Å} \quad \text{et} \quad r_{As} + r_{Te} = 2,58 \text{ Å}$$

Tableau 59 - Refractions moléculaires de verres divers

Composition "stoechiométrique"	M	d	n	R_L	R_Σ	$\frac{\Delta R}{R} \%$
As_2S_3	49,201	3,198	2,381	9,37	9,63	+2,2
As_2Se_5	77,81	4,53	2,644	11,44	11,61	+1,5
Ge_2Se_3	76,41	4,325	2,62	11,69	11,34	-3,1
$GeSe_3$	77,37	4,355	2,50	11,305	11,33	+0,2
$GeSeTe$	93,05	4,87	2,71	12,97	13,56	+4,6
$SiAsTe_2$	89,55	4,75	2,93	13,51	14,44	+6,9
$GeAs_2Te_7$	111,56	5,60	3,55	15,83	16,21	+2,4
						moyenne $\pm 3\%$

groupes polaires



liés entre eux par les unités structurales $\text{AsSe}_{3/2}$. Il ne s'agit pas d'une liaison ionique au sens strict du terme, puisque la liaison Se..Tl ne l'est qu'à 9%, mais ce pourcentage est important par rapport à celui des autres liaisons dans le système As-Se-Tl , respectivement As-Se : 4%, Se-Se : purement covalente, ce qui explique la polarisation de la liaison Se..Tl^* .

A partir de ces données sur la nature des liaisons dans les verres de chalcogénures, nous appliquons la formule $R = \sum (X_i) R_i$ dans laquelle les R_i sont des réfractions atomiques. Pour certains corps simples, dont la littérature fournit la densité d_i et l'indice de réfraction n_i , nous calculons directement R_i (tableau 60) ; lorsque ces données manquent, comme par exemple pour le thallium, nous utilisons une autre expression de la réfraction moléculaire ou atomique, à savoir :

$$R' = \frac{4}{3} \pi N r^3$$

r est le rayon de la sphère formée par la molécule ou le rayon de covalence r_i de l'atome. La réfraction moléculaire a alors les dimensions d'un volume ce qui explique la loi d'additivité donnée page 125

Lorsque pour les corps simples cités au tableau 60, nous comparons les valeurs de R_i obtenues par les deux formules :

$$R_i = \frac{4}{3} \pi N r_i^3 \quad \text{et} \quad R_i = \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \cdot \frac{M_i}{d_i}$$

Nous constatons que :

$$R_i < R'_i$$

mais aussi que le rapport R_i/R'_i reste sensiblement constant, il est voisin de 2,78 ; aussi, dans un verre formé en majorité par ces éléments, nous admettons que pour tous les atomes :

$$R_i = R'_i \times 2,78$$

* L'expérience vérifie aussi ces considérations : dans les verres As-Se-Tl , il n'y a pas de conductibilité électrique à caractère ionique mais simplement une augmentation de la conductibilité électronique par rapport à celle des verres As-Se sans thallium ; l'introduction de thallium dans ce réseau As-Se , en rompant des chaînes de sélénium, oriente celles qui restent grâce à la polarisation et stabilise la conductibilité des verres (91).

Tableau 60 - Réfractions atomiques de certains éléments

Éléments	M	d	n_D	R_i	$r_i \text{ Å}$	R'_i	R_i/R'_i
Ge	72,59	5,327	4,0034	11,36	1,22	4,582	2,48
Si	28,086	2,329	3,4179	9,415	1,17	4,042	2,38
Se	78,96	4,28	2,40	11,32	1,17	4,042	2,80
Te	127,60	6,24	4,809	12,01	1,37	6,487	2,78
As _B	74,9216	4,7	3,35	12,325	1,21	4,4695	2,76
P _{blanc}	30,9738	1,82	2,1168	9,14	1,10	3,36	2,72
S _H	32,064	2,046	2,0	7,835	1,04	2,838	2,76
Tl				26,07	1,549	9,3768	

ainsi pour le tellurium $r_i = 1,549 \text{ \AA}$ (11) ; dans les verres As-Se-Tl-Te nous aurons :

$$R_{Tl} = \frac{4}{3} \pi N (1,549)^3 \times 2,78 = 26,07$$

L'emploi de cette valeur donne une différence entre R_{Σ} et R_L de l'ordre de 10% (tableau 57 p.124)

Pour un certain nombre d'autres verres, dont nous avons trouvé les densités et les indices de réfraction dans la littérature. (tableau 59 p.126) ainsi que pour les verres du système pseudo-binaire $As_2Se_3 - As_2Te_3^{**}$ (tableau 58 p.124), les écarts entre R_{Σ} et R_L sont moins importants ($\approx 5\%$).

Pour les verres de chalcogénures, la réfraction moléculaire peut en première approximation être obtenue à partir des réfractions atomiques des éléments constitutifs.

C) Calcul de l'indice de réfraction

a) La propriété définie plus haut permet de prévoir approximativement l'indice de réfraction d'un verre en considérant que :

$$R_{\Sigma} = R_L$$

Pour les verres $As_2Se_3 - As_2Te_3$ par exemple nous obtenons des indices de réfraction calculés n_{Σ} assez proches des valeurs mesurées (tab. 54 p.120). La précision ($\approx 5\%$) est comparable à celle que donne la formule de Gladstone-Dale.

Pour les verres As-Se-Tl-Te, les valeurs n_{Σ} (tableau 49 p.118) sont supérieures aux valeurs mesurées, elles sont par contre assez proches des valeurs n'_g calculées suivant la méthode exposée page 114. Les valeurs mesurées semblent trop faibles^{***} et l'intérêt de la méthode de Lin (voir p. 13) est surtout de pouvoir comparer les indices de réfraction de plusieurs verres, plutôt que d'obtenir des valeurs absolues très exactes de ces indices.

* Pour le verre de As_2Te_3 pur, la densité n'étant pas donnée dans la littérature, nous l'avons calculée à partir de la densité du verre du système $As_2Se_3 - As_2Te_3$ le plus riche en As_2Te_3 , par une méthode analogue à celle qui a permis de déterminer la densité du verre $GeSe_2$.

** Cette hypothèse semble confirmée, par la mesure de l'indice d'un échantillon de verre T_1 , effectuée au goniomètre spécial (voir p.12) nous obtenons 2,57 à 8 microns au lieu de 2,48 par la méthode de Lin (30).

b) La méthode précédente de calcul de l'indice de réfraction est applicable pour beaucoup de verres car elle ne nécessite pas de connaître beaucoup de détails sur la structure des réseaux, cependant, lorsque ces précisions sont connues, nous calculons alors la réfraction moléculaire d'un verre, comme somme des réfractions moléculaires partielles des unités structurales, qui forment son réseau.

Considérons les verres $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{As}_2\text{Te}_3$; ils sont constitués par une association d'unités structurales $\text{AsSe}_{3/2}$ et $\text{AsTe}_{3/2}$ (voir p.123), nous calculons d'abord les réfractions moléculaires de ces deux unités, nous obtenons :

$$R_{\text{AsSe}_{3/2}} = 28,460 \quad \text{et} \quad R_{\text{AsTe}_{3/2}} = 40,918$$

nous appliquons alors la formule :

$$R_{\Sigma'} = \sum (X_i) R_i$$

où (X_i) représente cette fois la fraction molaire en unité structurale de type i et R_i la réfraction moléculaire de cette unité structurale.

Le tableau 58 montre que $R_{\Sigma'}$ est beaucoup plus proche de R_L que R_{Σ} (voir p.124)

En calculant l'indice de réfraction $n_{\Sigma'}$, à partir de $R_{\Sigma'}$, (tableau 54, p.120), la précision est meilleure qu'avec n_{Σ} . Nous obtenons un résultat analogue avec le verre As_2Se_5 , celui-ci est constitué par les groupements $\text{AsSe}_{3/2}$ et $\text{SeSe}_{2/2}$; ce dernier a pour réfraction moléculaire 22,633 ; ici l'écart relatif entre R_L et $R_{\Sigma'}$ est inférieur à 1%, entre l'indice calculé et l'indice mesuré de l'ordre de 1%.

La formule de Lorentz-Lorenz permet donc de calculer l'indice de réfraction d'un verre de chalcogénure avec une meilleure approximation que la formule de Gladstone-Dale, à condition toutefois de pouvoir l'appliquer de la même façon que cette dernière, en exprimant la réfraction moléculaire comme somme des réfractions moléculaires partielles des unités structurales qui forment le réseau.

Ici, comme pour les densités, il est préférable de déterminer les propriétés des verres (R ou n) à partir de celles des unités structurales plutôt qu'à partir de celles des corps simples de départ.

4 - 5 Microdureté des verres de chalcogénures.

Nous avons mesuré (66) la microdureté H de nos verres de chalcogénures, As-Se-Tl-Te, de formule générale :



où x est le pourcentage en tellure .

Nous avons observé une augmentation linéaire de la microdureté H avec x (fig. 39). Comme pour la densité et l'indice de réfraction, nous pouvons montrer que H est aussi fonction linéaire de la masse moléculaire de ces verres. Nous avons cherché à généraliser cette loi à d'autres verres de chalcogénures, sans succès.

Comme dans l'étude de la densité et de l'indice de réfraction des verres de chalcogénures, pour interpréter les résultats des mesures de microdureté, il faut faire appel à des considérations sur la structure des réseaux. Dans cet ordre d'idées Müller et al.(89) (103) (105) ont proposé une loi d'additivité permettant de prévoir la microdureté d'un verre, à partir de sa structure :

$$H = \sum h_i N_i$$

où H est la microdureté cherchée,

N_i le nombre d'unités structurales de type i dans 1 cm³ de verre,

h_i la microdureté molaire de l'unité structurale de type i.

Nous transformons cette formule en exprimant h_i et N_i :

$$(1) \quad N_i = (X_i) \cdot \frac{d}{M} \quad \text{et} \quad (2) \quad h_i = \frac{H_i M_i}{d_i} \quad (\text{par définition})$$

où d est la densité du verre

H_i est la microdureté du verre contenant les seules unités structurales de type i

la signification des autres lettres a déjà été précisée antérieurement (voir p. 14)

Nous aurons donc :

$$H \cdot \frac{M}{d} = \sum h_i (X_i) = \sum (X_i) H_i \frac{M_i}{d_i}$$

Nous déterminons d'abord les coefficients h_i relatifs aux unités structurales formant les réseaux, par la formule (2) si nous connaissons H_i et d_i , ainsi

$$h_{\text{SeSe}_{2/2}} = 1,806 \cdot 10^3 \quad h_{\text{AsSe}_{3/2}} = 6,328 \cdot 10^3 \quad h_{\text{AsSe}_{2/2}} = 3,740 \cdot 10^3$$

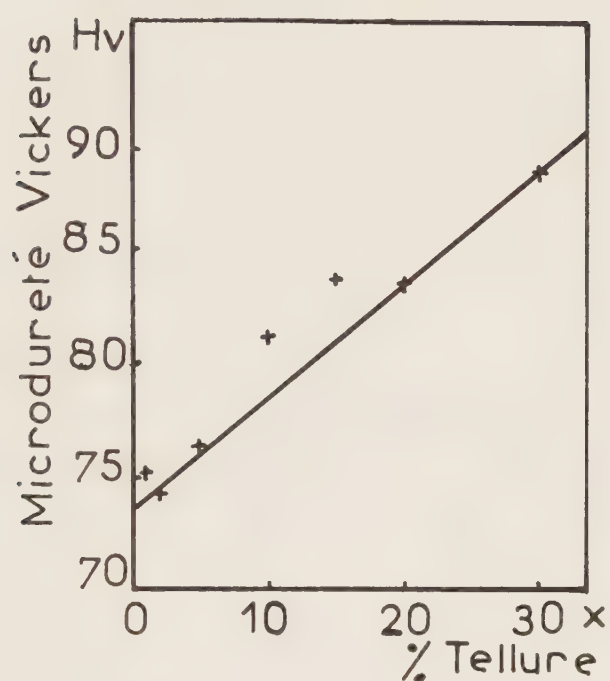


Fig.39 - Courbe de variation de la microdureté Vickers des verres As-Se-Tl-Te en fonction du pourcentage en tellure.

par déduction, pour les autres unités structurales,

$$h_i = H \frac{M}{d} - \sum_{i \neq j} (X_j) h_j$$

où les h_j sont les valeurs déterminées précédemment

H, M, d les données relative au verre contenant le plus d'unités structurales de type i et dans un état thermique* aussi voisin que possible des autres verres étudiés.

Ensuite, à partir de la composition d'un verre de chalcogénure, nous émettons des hypothèses sur sa structure et par la formule :

$$H = d \cdot \frac{\sum (X_i) h_i}{\sum (X_i) M_i}$$

nous calculons sa microdureté, que nous comparons à la valeur expérimentale.

4 - 5 - 1) Verres As-Se-Ge.

Dans l'étude des densités de ces verres, nous avons déterminé leurs proportions en différentes unités structurales (voir p. 110). Nous obtenons par déduction $h_{\text{GeSe}_{4/2}}$, $h_{\text{AsAs}_{3/3}}$, $h_{\text{GeGe}_{4/4}}$ soit :

$$h_{\text{GeSe}_{4/2}} = 12,439.10^3 \quad h_{\text{AsAs}_{3/3}} = 8,350.10^3 \quad h_{\text{GeGe}_{4/4}} = 23,011.10^3$$

au tableau 61 nous comparons les résultats de nos calculs avec les valeurs mesurées trouvées dans la littérature (103) (105) (106).

4 - 5 - 2) Verres As-Se-Tl.

Nous déterminons d'abord par déduction $h_{\text{AsSe}_{2/2} \text{Se}^- \text{Tl}^+}$ et $h_{\text{AsSe}_{1/2} 2\text{Se}^- 2\text{Tl}^+}$, nous obtenons :

$$h_{\text{AsSe}_{2/2} \text{Se}^- \text{Tl}^+} = 8,535 \quad h_{\text{AsSe}_{1/2} 2\text{Se}^- 2\text{Tl}^+} = 11,814$$

nous calculons ensuite la microdureté des différents verres du système et nous

* La microdureté comme la densité et l'indice de réfraction dépend aussi de l'état thermique des verres ; cependant, ce n'est pas toujours aussi net comme nous le verrons plus loin.

Tableau 61 - Microductés de quelques verres As - Se - Ge

Formule "stoechiométrique" As Se _x Ge _y		Proportions en unités structurales						d _{exp} (103) (104) (105) (106)	H _{exp} (103) (104) (105) (106)	H _{calc}	ΔH	$\frac{\Delta H}{H} \%$
x	y	As Se _{3/2}	Se Se _{3/2}	Ge Se _{4/2}	As Se _{2/2}	As As _{3/3}	Ge Ge _{4/4}					
5,0	0,7	2,0	2,1	1,4	—	—	—	4,440	142	144	+2	1,40
2,5	0,5	2,0	—	1,0	—	—	—	4,50	154	183	+29	18,8
1,7	0,1	1,0	—	0,2	—	—	—	4,594	149	161	+12	8,1
1,5	0,2	0,6	—	0,1	0,4	—	—	4,58	154	149	-5	3,3
3,0	1,0	—	—	1,0	1,0	—	—	4,405	188	185	-3	1,6
4,48	1,99	—	—	1,99	0,50	0,25	—	4,37	229	219	-10	4,4
1,0	0,2	—	—	2,0	5,0	2,0	—	4,510	179	171	-8	4,5
0,6	0,3	—	—	0,3	—	0,5	—	4,610	253	253	0	0,0
1,5	1,0	—	—	0,6	—	0,4	0,1	4,53	270	265	-5	1,9
1,5	2,0	—	—	0,6	—	0,4	0,5	4,74	331	331	0	0,0

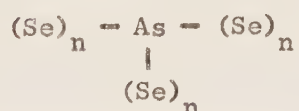
comparons ces résultats aux valeurs expérimentales (tableau 62 et 63). Comme pour les densités il semble nécessaire d'introduire dans la formule d'additivité un facteur tenant compte du traitement thermique des verres.

Comme pour la densité et l'indice de réfraction, la connaissance de la structure d'un verre de chalcogénure permet de prévoir sa microdureté au moyen d'une relation d'additivité.

5 - Conclusion, considérations sur la structure des verres de chalcogénures.

L'étude de quelques propriétés des verres de chalcogénures a permis de montrer les points suivants concernant la structure de ces verres : ils sont formés par des atomes groupés en unités structurales de différents types (nous avons constaté l'existence des unités $\text{AsSe}_{3/2}$, $\text{SeSe}_{2/2}$, $\text{As}_2\text{Se}_{4/2}$, $\text{AsAs}_{3/3}$ dans les verres à base d'arsenic et de sélénium) et le réseau est constitué par l'association de ces unités. Les liaisons, tant à l'intérieur de chaque unité, qu'entre les différentes unités, sont essentiellement covalentes.

Parmi toutes les unités structurales rencontrées lors de nos études, nous avons remarqué le rôle particulier joué par les unités telles que $\text{SS}_{2/2}$, $\text{SeSe}_{2/2}$, formées des seuls éléments du groupe VIA du tableau périodique. Elles constituent le lien entre les autres unités : dans le système As-Se par exemple, pour un rapport $(\text{Se})/(\text{As}) > 1,5$; les unités $\text{AsSe}_{3/2}$ sont liées entre elles par les chaînes d'atomes de sélénium, c'est-à-dire par les unités $\text{SeSe}_{2/2}$:



Ceci explique pourquoi les éléments du groupe VI prennent une part prépondérante dans la formation des réseaux vitreux.

L'analogie de forme et de rôle de ces unités dans la structure globale a été confirmée par l'étude des constantes physiques et spécialement grâce à nos mesures de densité. Celle-ci apparaît comme étant une fonction simple de la masse moléculaire des verres.

D'autre part, si dans un réseau contenant un seul élément du groupe VI, par exemple Se, nous remplaçons une partie des atomes de sélénium par des atomes de soufre, ceux-ci se substituent aux atomes de sélénium en donnant

Tableau 62 - Minoductes de verres du système As-Se-Te

-136-

Pourcentages atomiques			Proportions en unités structurales						M	d _{exp} (91) (100) (102)	H _{exp} (91) (100) (102)	H _{calc}	$\frac{\Delta H}{H} \%$	H' _{calc}	$\frac{\Delta H}{H}$
As	Se	Te	AsSe ₂	SeSe ₂	AsSe ₂ SeTe ⁺	AsSe ₂ Se ₂ Te ⁺	AsSe ₂	AsAs ₃							
16,8	78,2	5,0	14	3,0	0,6	—	—	—	84,55	4,88	105	94	-10,5		
17,7	73,5	8,8	1,0	2,4	1,0	—	—	—	89,28	5,26	97	100	+3		
29,6	55,6	14,8	5,0	0,6	5,0	—	—	—	90,32	5,55	113	129	+14		
27,4	58,9	13,7	1,0	0,4	1,0	—	—	—	95,03	5,68	107	128	+20,5		
40,0	50,0	10,0	—	—	1,0	—	3,0	—	89,89	5,48	115	120	+4		
30,0	50,0	20,0	—	—	2,0	—	1,0	—	102,83	5,81	104	118	+13,5		
30,8	53,8	15,4	1,0	—	1,0	—	—	—	97,02	5,83	114	137	+20		
10,0	70,0	20,0	—	9,0	—	4,0	—	—	103,64	5,94	91	91	0		
14,8	63,0	22,2	—	2,0	1,0	1,0	—	—	100,20	6,16	111	103	-7		
23,5	53,0	23,5	—	1,0	8,0	—	—	—	107,48	6,52	125	125	0		
10,0	80,0	10,0	—	3,0	1,0	—	—	—	91,10	5,14	95	19	-17	70	-26
45,4	45,5	9,1	2,0	—	1,0	—	—	1,0	88,55	5,34	145	162	+12	153	+5,5
16,7	50,0	33,3	—	1,0	—	4,0	—	—	120,05	6,90	108	117	+8	84	-22
28,6	42,8	28,6	—	—	2,0	2,0	—	1,0	113,63	6,60	111	142	+28	109	-2
20,0	50,0	30,0	—	1,0	4,0	4,0	—	—	115,78	6,724	85	121	+42	92	+8

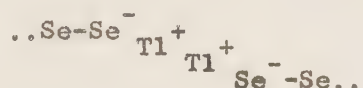
Tableau 63 - Minoductes de verres As-Se-Te (verres préparés par l'auteur)

Pourcentages atomiques			Proportions en unités structurales					M	d _{exp}	H _{exp}	H _{calc}	$\frac{\Delta H}{H} \%$	H' _{calc}	$\frac{\Delta H}{H}$
As	Se	Te	AsSe ₂ _{1/2}	SeSe ₂ _{1/2}	AsSe _{3/4} Se ⁻ Te ⁺	AsSe _{1/2} Se ⁻ Te ⁺	AsSe ₂ _{1/2}							
5,35	93,47	1,18	1,7	17,0	0,5	—	—	80,22	4,45	69	63	-9	62	-10
11,5	75,5	3,0	6,8	26,7	2,4	—	—	82,26	4,65	73	79	+8	77	+5,5
48,17	50,68	1,15	0,3	—	0,1	—	4,4	78,46	4,66	130	114	-12	113,5	-13
23,43	70,49	6,08	6,9	6,5	2,4	—	—	85,63	5,07	119	113	-5	108	-9
14,21	77,54	8,25	0,6	2,6	0,8	—	—	88,73	5,11	95	89	-6	83	-12,5
27,22	62,57	10,20	1,7	0,8	1,0	—	—	90,56	5,44	133	125	-6	117	-12
18,35	68,43	13,22	2,1	6,9	5,3	—	—	94,80	5,58	115	104	-9,5	93	-19
21,41	60,93	17,66	1,5	4,0	7,1	—	—	100,24	5,96	119	114	-4	99,5	-16
22,74	48,91	28,35	—	0,1	6,9	2,2	—	113,59	6,66	105	125	+21	99	-4
25,0	50,0	25,0	—	—	1,0	—	—	109,30	6,46	105	126	+20	105	0
18,2	45,5	36,3	—	—	—	1,0	—	123,75	7,14	87	124	+42,5	87	0

H' = calcul pour des verres partiels; H' = calcul pour des verres témoins

naissance à des liaisons S-Se; le spectre infra-rouge de tels verres présente une forte bande d'absorption à 700 cm^{-1} , qui semble bien due, à de telles liaisons. Ces liaisons se forment au voisinage des atomes d'arsenic, nous avons montré en effet, que le soufre remplaçait un ou plusieurs atomes de sélénium dans les unités structurales $\text{AsSe}_{3/2}$. Cependant, ceci n'entraîne pas de modifications importantes pour la structure ; celle-ci, malgré la présence des atomes de soufre reste presque toujours proche de celle des verres à base de sélénium seul, puisque les chaînes de ces atomes subsistent. Ceci explique aussi pourquoi c'est la fonction correspondant aux verres à base de sélénium qui exprime le mieux les variations $d = f(M)$ pour ces verres, contenant à la fois S et Se, de préférence à la fonction relative aux verres à base de soufre.

En ce qui concerne la nature des liaisons, si l'un des corps simple constitutif a un caractère métallique assez marqué, celles-ci perdent un peu de leur caractère purement homopolaire : dans le système As-Se-Tl par exemple, nous avons parlé de l'existence de groupe polaires :



En fait il ne s'agit pas d'une liaison ionique au sens strict du terme, mais simplement d'une polarisation.

La constitution du réseau par une association d'unités structurales simples a pu être montrée grâce à l'étude de la densité, de l'indice de réfraction et de la microdureté des verres. Nous admettons a priori une telle constitution et, à partir de la composition du mélange vitrifiable, nous prévoyons les unités structurales susceptibles d'exister dans le futur réseau. Ensuite, par des lois simple d'additivité, nous calculons les propriétés du verre à partir de celles des unités structurales et nous comparons ces valeurs avec celles obtenues expérimentalement. La concordance assez bonne vérifie l'exactitude de l'hypothèse.

CONCLUSIONS GENERALES

Nous terminerons ce mémoire, en résumant les principaux chapitres traités pour en faire ensuite une synthèse et en tirer les conclusions essentielles.

Les verres à base d'éléments lourds ont été préparé à l'origine pour obtenir des verres transparents dans l'infrarouge au-delà de la limite de transparence maximale des verres classiques : 3 à 4 microns. Nous avons ainsi obtenu des verres aux oxydes de métaux lourds, puis des verres aux éléments lourds, sans oxygène ou verres de chalcogénures.

Les verres aux oxydes de métaux lourds ont été préparés, par fusion à l'air libre, en creuset d'alumine frittée. Nos mélanges ont été formés à partir d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 , d'anhydride arsénieux As_2O_3 et quelquefois de GeO_2 auxquels nous avons ajouté d'autres oxydes de métaux lourds M_xO_y (Rb_2O , Cs_2O , Tl_2O_3 , PbO , Bi_2O_3). Nous avons obtenu des verres binaires Sb_2O_3 - M_xO_y , As_2O_3 - M_xO_y , Sb_2O_3 - As_2O_3 ; puis à partir de certains d'entre eux, nous avons préparé des verres ternaires : Sb_2O_3 - M_xO_y - GeO_2 , Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3 . Les premiers peuvent transmettre, sous 1mm d'épaisseur, jusqu'à une limite extrême de 8μ , les autres transmettent moins loin : jusque vers 6 - 7μ .

Parmi ces verres aux oxydes de métaux lourds, nous nous sommes surtout intéressé aux systèmes ternaires Sb_2O_3 - M_xO_y - As_2O_3 où M_xO_y représente l'un des quatre premiers oxydes indiqués plus haut. L'étude de quelques propriétés physiques permet de constater l'analogie entre l'oxyde d'antimoine et l'anhydride arsénieux dans les verres. Par l'application à ces verres de la relation de Gladstone-Dale, entre la densité et l'indice de réfraction, nous montrons que ces deux oxydes constituent des unités structurales de même type $\text{AsO}_{3/2}$ et $\text{SbO}_{3/2}$ dans lesquelles, l'arsenic ou l'antimoine sont liés à trois oxygènes. Si dans un réseau, nous remplaçons une unité par l'autre, la structure n'est pas fondamentalement modifiée, c'est la raison pour laquelle cette substitution entraîne des variations simples des propriétés physiques : la limite de transmission dans l'infrarouge, la densité, l'indice de réfraction des verres varient linéairement en fonction du pourcentage moléculaire en élément formateur.

Les verres de chalcogénures transmettent au-delà de 8μ , ceux à base de soufre jusque vers 13μ et ceux à base de sélénium jusqu'à une limite extrême de 20μ . Leur préparation est un peu délicate : ils doivent être fondus à l'abri de l'air, en raison de la grande oxydabilité des éléments de base. En dépit de

ces précautions, des traces d'oxygène subsistent fréquemment dans les verres et forment avec les constituants des liaisons M-O, génératrices de bandes d'absorption dans l'infrarouge. Nous avons proposé une méthode permettant de supprimer ces bandes sans éliminer l'oxygène : nous introduisons dans les mélanges, un élément M' supplémentaire formant avec l'oxygène une liaison M'-O, dont l'enthalpie libre de formation est plus négative que celle des liaisons M-O, l'oxygène sera "pris" par M'. Nous choisissons alors M', de façon que la liaison M'-O donne peu ou pas de bande d'absorption dans le domaine de longueur d'onde d'utilisation du verre.

Nous avons étudié ensuite quelques propriétés physiques de ces verres de chalcogénures et proposé des méthodes permettant de prévoir ces propriétés.

Pour la densité, nous avons utilisé deux méthodes : la première est basée sur l'existence d'une relation linéaire entre la densité et les masses moléculaires moyennes de ces verres. La deuxième consiste à prévoir la densité d'un verre à partir de celles de ses constituants, par une relation d'additivité.

Dans la première méthode, nous montrons que le même couple de paramètres de la fonction linéaire peut être utilisé pour le calcul des densités de la plupart des verres contenant le même élément du groupe périodique VIA. Si un verre contient plusieurs de ces éléments, c'est le couple de paramètres correspondant à l'élément le plus lourd qui donne les meilleures valeurs calculées. Nous avons ainsi une première approximation pour prévoir la densité d'un verre de chalcogénure lorsque nous manquons de données sur sa structure. Nous montrons aussi le rôle particulier joué par les éléments du groupe périodique VIA, dans la formation des réseaux vitreux et nous mettons l'accent sur les similitudes existant entre les réseaux formés à partir d'un même élément de ce groupe.

Pour la seconde méthode de calcul, nous proposons deux modes d'application de la formule d'additivité. Tous deux font appel à des considérations sur la structure des verres.

Dans le premier cas, nous choisissons comme constituants des verres, les corps simples à partir desquels ils ont été fondus. Ce mode de calcul nous permet surtout de connaître l'encombrement des atomes des éléments de base, lorsqu'ils sont inclus dans un réseau vitreux.

Dans le second cas, les constituants des verres sont les unités structurales qui forment le réseau ; c'est la meilleure approximation pour prévoir les densités des verres, elle donne en outre un schéma général de la structure du réseau.

Nous avons prédit l'indice de réfraction des verres de chalcogénures, par deux méthodes analogues à celles utilisées pour les densités. Faute de données, la relation linéaire n'a pu être appliquée que dans des cas limités. Nous avons surtout calculé les indices de réfraction à l'aide de relations additives du type Gladstone-Dale ou Lorentz-Lorenz, entre la densité et l'indice de réfraction des verres, la meilleure précision étant fournie par la dernière relation. Ici encore, il est préférable d'utiliser comme constituants des verres, les unités structurales qui forment le réseau, plutôt que les corps simples à partir desquels les verres ont été fondus.

Nous avons aussi calculé, avec une assez bonne approximation, la microdureté des verres de chalcogénures, par une relation d'additivité, à partir des microduretés partielles molaires des unités structurales.

En résumé, nos études confirment les principales théories sur la formation des verres puisque nous obtenons à l'état vitreux des mélanges à base d'autres corps que la silice ou l'anhydride borique : des oxydes de métaux lourds et des sels des éléments lourds du groupe VIA du tableau périodique (sulfures, séléniures et tellures).

Nous montrons aussi que les principes régissant la structure de ces verres particuliers sont pratiquement les mêmes que pour les verres classiques : dans les verres à base d'éléments lourds, les réseaux sont aussi formés par une association de polyèdres liés par leurs sommets et répartis dans l'espace de façon assez désordonnée. Ces polyèdres sont appelés unités structurales et les propriétés physiques des verres peuvent être calculées, par des relations additives, à partir de celles de ces unités. Il faut noter toutefois, que dans les réseaux des verres de chalcogénures, les liaisons sont essentiellement covalentes, alors qu'elles ont un caractère ionique plus marqué dans les verres aux oxydes de métaux lourds.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PETRIE, Sir W.M. Flinders - "Glass in the early ages"
- Trans. Newcomen Society, 5 (1924 - 1925), 72
- J. Soc. Glass Technol., 10 (1926), 229 - 234.
- (2) TAMANN, G. - "Der Glaszustand".
Ed. Leopold Voss, Leipzig 1933.
- (3) GOLDSCHMIDT, V.M. - "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente".
Akad. Skr. Oslo, 8 (1926), 137
- (4) ZACHARIASEN, W.H. - "The atomic arrangement in glass"
J. amer. chem. Soc., 54 (1932), 10, 3841 - 3851
- (5) STANWORTH, J.E. - "The Structure of glass".
J. Soc. Glass. Technol., 30 (1946), 54 - 66
" The ionic structure of glass".
J. Soc. Glass. Technol., 32 (1948), 366 - 372
- (6) COLE, H. - "Glass network formation and the covalency factor".
J. Soc. Glass. Technol., 31 (1947), 114 - 121
- (7) SUN, K.H. - "Fundamental condition of glass formation".
J. amer. ceram. Soc., 30 (1947), 277 - 281
- (8) HEATON, H.M. - Thesis Sheffield University, March 1954
- (9) WINTER-KLEIN, A; - "Les formateurs des verres et le tableau périodique des éléments".
Verres et Réfract., 9 (1955), 3, 147 - 156
- (10) HAETON, H.M., MOORE, Pr. H. - "A study of glasses consisting mainly of the oxides of éléments of high atomic weight".
J. Soc. Glass Technol., 41 (1957), 3 - 85

- (11) PAULING, L. - "The nature of the chemical bond".
3è edition, Ed. Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1960
- (12) TARTE, P. - "The determination of cation coordination in glass by infrared spectroscopy".
Physics of non-crystalline solids. Proceedings of the International conference, Delft, July 1964, 549 - 565
Ed. North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965
- (13) WARREN, B.E. - "The X-ray diffraction of vitreous silica"
Z. Kristallogr., 86 (1933), 349 - 358 (in English)
- (14) WARREN, B.E. - "X-ray determination of the structure of liquids and glass".
J. appl. Phys., 8 (1937), 645 - 654
- (15) WARREN, B.E. - "X-ray diffraction study of the structure of glass".
Chem. Rev., 26 (1940), 2, 237 - 255
- (16) WARREN, B.E. - "The basic principles involved in the glassy state".
J. appl. Phys., 13 (1942), 10, 602 - 610
- (17) RANDALL, J.T., ROOKSBY, H.P. - "X-ray diffraction and the structure of glass".
J. Soc. Glass Technol., 17 (1933), 287 - 295
- (18) KORDES, E. - "Physikalisch - Chemische Untersuchungen über dem Feinbau von Gläsern".
Z. phys. Chem., B 43 (1939), 173 - 190
- (19) STANWORTH, J.E. - "Telluride glasses".
J. Soc. Glass Technol., 36 (1952), 217 - 241
"Tellurite glasses".
J. Soc. Glass Technol., 38 (1954), 425 - 435
- (20) JAMES, J.A., STANWORTH, J.E. - "Infrared transmission properties of black telluride glasses".
J. Soc. Glass Technol., 38 (1954), 421 - 424
- (21) BLAU, H.H. - U.S. Patent 2, 701, 208 demandé le 1 -2- 1955
J. Soc. Glass Technol., 40 (1956), 180 A

- (22) BLAU, H.H. - "Infrared transmitting glasses".
5e Congrès Int. du Verre, Munich
Glast. Ber., 32 K (1959), VII, 6 - 10
- (23) KREIDL, N.J. - "Discussion of the paper by H.H. Blau : Infrared transmitting glasses".
5e Congrès Int. du Verre, Munich
Glast. Ber., 32 K (1959), VII, 10 - 11
- (24) KING, B.W., DUCKWORTH, W.H. - "Development of special infrared transmitting glasses".
Battelle Memorial Inst., 1 st. Quaterly Eng. Rep., April-June 1956
- (25) HEDDEN, W.A., KING, B.W. - "Antimony oxide glasses".
J. amer. ceram. Soc., 39 (1958), 6, 218 - 222
- (26) HEDDEN, W.A., KING, B.W. - "Antimonate glasses for infrared transmitting windows".
J. amer. ceram. Soc., 43 (1960), 7, 387 - 388
- (27) YOKOTA, R., NAKAI, Y. - "Infrared absorption of antimonate glass".
Yogyo Kyokai Shi, 70 (1962), 798, 199 - 202
- (28) KING, B.W., KELLY, G.D. - "Infrared transmitting glasses in the system $K_2O-Sb_2O_3-Sb_2S_3$ ".
J. amer. ceram. Soc., 41 (1958), 9, 367 - 371
- (29) LIN, F.C. - "Evaluation of several new infrared transmittive glass systems".
Westinghouse Electric Corporation Materials,
Eng. Papers P. 5943 - 3, 27, March 1959
- (30) LIN, F.C. - "Infred transmission of several non-silicate glass systems".
Glass Industry, 44 (1963), 1, 19 - 23 et 2, 87 - 91
- (31) ADAMS, R.V. - "Infrared absorption and the structure of glasses".
Phys. Chem. Glasses, 2 (1961), 4, 101 - 110
- (32) ULRICH, D.R. - "Electrical and infrared properties of glass in the system $Bi_2O_3-TeO_2$ ".
J. amer. ceram. Soc., 47 (1964), 11, 595 - 596

- (33) LEITZ Ernst - (R.F.A.) - "Verre perméable à l'infrarouge".
Brevet français n° I 468.344 demandé le 26 décembre 1966
- (34) SCHULTZ-SELLACK, C. - "Diathermansie einer Reihe von Stoffen für Wärme sehr geringer Brechbarkeit".
Ann. Phys., 139 (1870), 132 - 187
- (35) WOOD, R.W. - "The Absorption, Dispersion and surface colour of selenium".
Philos. Mag., 3 (1902), 607 - 622
- (36) MEIER, W. - "Untersuchungen über Dispersion und Absorption bei Metallen für das sichtbare und ultraviolette Spektrum".
Ann. Phys., 31 (1910), 1017 - 1049
- (37) GEBBIE, H.A., CANNON, G.C. - "Properties of amorphous and its use as an optical material".
J. opt. Soc. Amer., 42 (1952), 4, 277
- (38) DOWD, J.J. - "Optical properties of selenium".
Proc. phys. Soc., B 64 (1951), 783 - 789
- (39) FRERICHs, R. - "New optical glasses transparent in the infrared up to 12μ ".
Phys. Rev., 78 (1950) 643
- (40) FRERICHs, R. - "New optical glasses with good transparency in the infrared".
J. opt. Soc. Amer., 43 (1953), 12, 1153 - 1157
- (41) GLAZE, F.W., BLACKBURN, D.H., OSMALOV, J.S., HUBBARD, D., BLACK, M.H.
"Properties of arsenic sulfide glass".
J. Res. nation. Bur. Stand., 59 (1957), 2, 83 - 92
- (42) DEWULF, G. - "Verres transparents dans l'infrarouge".
Rev. Opt. théor. instrum., 33 (1954), 10, 513 - 518
- (43) GORYUNOVA, N.A., KOLOMIETZ, B.T. - "Semiconducteurs vitreux".
Zh. tekhn. Fiz., 25 (1955), 6, 984
- (44) GORYUNOVA, N.A., KOLOMIETZ, B.T. - "Semiconducteurs vitreux".
Zh. tekhn. Fiz., 28 (1958), 5, 981 - 985 et 9, 1922 - 1932

- (45) GORYUNOVA, N.A., KOLOMIETZ, B.T. - "Nouveaux semiconducteurs vitreux".
Isvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. fiz., 20 (1956), 12, 1496 - 1500
- (46) FLASCHEN, S.S., PEARSON, A.D., NORTHOVER, W.R. - "Low melting inorganic glasses with high melt fluidities below 400° C".
J. amer. ceram. Soc., 42 (1959), 9, 450
- (47) FLASCHEN, S.S., PEARSON, A.D., NORTHOVER, W.R. - "Formation and properties of low-melting glasses in the ternary systems As-Tl-S, As-Tl-Se and As-Se-S".
J. amer. ceram. Soc., 43 (1960), 274 - 278
- (48) KOLOMIETZ, B.T. - "Vitreous semiconductors".
Phys. State Solids, 7 (1964), 359 - 372 et 713 - 731
- (49) MÜLLER, R.L., BORISOVA, Z.U. - "Solid state chemistry".
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (50) VASHKO, A., PROKOPOVA, G., KOLOMIETZ, B.T., PAVLOV, B.V., SHILO, V.P.
"Absorption spectra of glasses of the system As_2S_3 - As_2Se_3 ".
Opt. Spectr., 12 (1962), 2, 149 - 150
- (51) SAVAGE, J.A., NIELSEN, S. - "Preparation of glasses transmitting in the infrared between 8 and 15 microns".
Phys. Chem. Glasses, 5 (1964), 3, 82 - 86
- (52) SAVAGE, J.A., NIELSEN, S. - "The effect of oxygen on the infrared transmission of Ge-As-Se glasses".
Phys. Chem. Glasses, 6 (1965), 3, 90 - 94
- (53) SAVAGE, J.A., NIELSEN, S. - "Chalcogenide glasses transmitting in the infrared between 1 and 20μ ". - A state of the Art Review.
Infrared Phys., 5 (1965), 4, 195 - 204
- (54) SAVAGE, J.A., NIELSEN, S. - "The infrared transmission of telluride glasses".
Phys. Chem. Glasses, 7 (1966), 2, 56 - 59
- (55) PEARSON, A.D. - "Sulphide, selenide and telluride glasses".
Modern Aspects of the Vitreous State, 29 - 58.
Ed. Butterworths, London 1964

- (56) BILLIAN, C.J., JERGER, J. Jnr. - "Investigate the properties of glasses transmitting in the 8 to 14 micron region".
Servo Corporation of America. Final Technical Report.
Contrat n° N.O.N.R. 3647(OO), 1963
- (57) JERGER, J. Jnr., SHERWOOD, R. -
Servo Corporation of America. Final Technical Report.
Contrat n° N.O.N.R. 4214(OO), 1964
- (58) HILTON, A.R., BRAU, M. - "New high temperature infrared transmitting glasses".
Infrared Phys., 3 (1963), 2, 69 - 76
- (59) HILTON, A.R., JONES, C.E., BRAU, M. - "New high temperature infrared transmitting glasses".
II Infrared Phys., 4 (1964), 4, 213 - 221
III Infrared Phys., 6 (1966), 4, 183 - 194
- (60) HILTON, A.R., JONES, C.E., BRAU, M. - "Non-oxyde IV A - V A - VI A chalcogenide glasses, Part 1 - Glass-forming regions and variations in physical properties".
Phys. Chem. Glasses, 7 (1966), 4, 105 - 112
- (61) HILTON, A.R., JONES, C.E. - "Non-oxide IV A - V A - VI A chalcogenide glasses, Part 2 - Infrared absorption by oxide impurities".
Phys. Chem. Glasses, 7 (1966), 4, 112 - 116
- (62) HILTON, A.R., JONES, C.E., DOBROTT, R.D., KLEIN, H.M., BRYANT, A.M., GEORGE, T.D.
"Non-oxide IV A - V A - VI A chalcogenide glasses, Part 3 - Structural studies"
Phys. Chem. Glasses, 7 (1966), 4, 116 - 126
- (63) OVSHINSKY, S.R. - "Reversible electrical switching phenomena in disordered structures".
Phys. Rev. Letters, 21 (1968), 20, 1450 - 1453
- (64) OVSHINSKY, S.R. - "An introduction to ovonic research".
J. Non-Cryst. Solids 2 (1970), 99 - 106
- (65) PERNOT, F. - "Quelques résultats sur la recherche de verres nouveaux, sans oxygène, transparents dans l'infrarouge au-delà de 8 microns".
Comptes-rendus du XXXVIe Congrès International de Chimie Industrielle, Bruxelles 1966
Industr. Chim. belge Science, 32, II (1967), 518 - 522

- (66) PERNOT, F. - "Etudes de verres à base d'arsenic, de sélénium, de thallium et de tellure".
Verres et Réfract., 22 (1968), 6, 595 - 603
- (67) DUDERMEL, M.T., CORNO, J., SIMON, J. - "Réfractomètre automatique à large étendue spectrale".
Opt. Acta, 16 (1969), 5, 587 - 591
- (68) GLADSTONE, J.H., DALE, T.P. - "On the influence of temperature on the refraction of light".
Philos. Trans. r. Soc. London, Ser. A, 148 (1858), 387
- (69) MULLER, R.L. - "Experiment on finding the structural-chemical relation of the refractive-index of glasses".
J. appl. Chem., 36 (1963), 10, 2086 - 2093
- (70) LORENTZ, H.A. - "Ueber die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte".
Ann. Phys., 9 (1880), 641 - 665
- (71) LORENZ, L. - "Ueber die Refraktionsconstante".
Ann. Phys., 11 (1880), 70 - 103
- (72) ROBREDO, J., CALVO, M.L., DUSOLIER, G. - "Contribution à l'étude du mécanisme de formation des empreintes de microdureté dans le verre".
Verres et Refract., 24 (1970), 2, 49 - 62
- (73) PERNOT, F. - "Influence des supports sur l'obtention et sur certaines propriétés de verres à base d'éléments lourds".
Verres et Réfract., 20 (1966), 3, 189 - 196
- (74) LINNIK, Y.V. - "Méthode des moindres carrés".
Ed. Dunod, Paris 1963
- (75) LIORZOU, A. - "Initiation pratique à la statistique".
Ed. Eyrolles et Gauthiers Villars, Paris 1964
- (76) MOREY, G.W. - "The properties of glass", 1e edition, 233.
Ed. Reinhold Publishing Corporation, New York 1938

- (77) WINKELMANN, A., SCHOTT, O - "Ueber thermische Widerstandscoefficienten verschiedener Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung".
Ann. Phys., 51 (1894), 730 - 746
- (78) HOVESTADT, H., EVERETT J.D - "Jena Glass, and its industrial application", 14
Ed. Mac Millan and C^o, London 1902
- (79) TILLOTSON, E.W. Jr. - "On the density of silicate mixtures".
J. Industr. eng. Chem., 3 (1911), 12, 897 - 900
- (80) BAILLIE, W.L. - "The relation between the density and composition of glasses".
J. Soc. Chem. Industr., 40 (1921), 12, 141 - 148
- (81) ENGLISH, S., TURNER, W.E.S. - "The density of the soda-lime-magnesia glasses and some observations on the calculation of density."
J. Soc. Glass Technol., 6 (1922), 228 - 231
- (82) SOSMAN, R.B. - "The properties of silica", p. 289
Ed. Reinhold Publishing Corp., New York 1927
- (83) WULFF, P., MAJUMDAR, S.K. - "Molrefraktionswerte und Molvolumina in den Gläsern B_2O_3 , $B_2O_3 - x Na_2O$, $B_2O_3 - x Na_2O - y NaCl$
Z. phys. Chem. 31 B (1936), 5, 319 - 342
- (84) HODGHAN, C.D., HOLMES, H.N. - "Handbook of Chemistry and Physics", 26e edition
Physical Constants of Inorganic Compounds.
Ed. Chemical Rubber Publishing Co, New York 1962
- (85) SYRKIN, Y.K., DYATKINA, M.E. - "Structure of Molecules and the Chemical Bond".
Ed. Butterworth Scientific Publications, London 1950
- (86) GELIS - "Action du soufre sur l'arsenic".
Ann. Chim. Phys., 30 (1873), S4, 114 - 139
- (87) ZARZYCKI, J., NAUDIN, F. - "Sur l'interpretation des spectres d'absorption infrarouge de SiO_2 , GeO_2 et BeF_2 vitreux et des verres SiO_2-X_2O , GeO_2-X_2O et BeF_2-XF ".
Verres et Réfract., 14 (1960), 3, 115.
- (88) ADDISON, W.E. - "Structural principles in inorganic compounds".
Ed. Longmans, London 1962

- (89) MÜLLER, R.L. - "Solid state chemistry and the vitreous state".
Solid State Chemistry (traduit du russe), 1 - 36
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (90) MARKOVA, T.P., BORISOVA, Z.U. - "Kinetics of the dissolution of vitreous AsSe_2Tl_y in solution of alkali". Solid state chemistry (traduit du russe), 237 - 241
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (91) MÜLLER, R.L., MARKOVA, T.P. - "Conductivité électrique du système vitreux As-Se-Tl".
Vest. leningr. Univ. (Ser. Fiz. i Khim.), 17 (1962), 4, 75 - 89
- (92) MARKOVA, T.P. - "Investigation of the electric conductivity of the vitreous system Arsenic - Sulfur - Thallium". Solid state chemistry (traduit du russe), 186 - 193
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (93) GLASSNER, A. - "The thermochemical properties of the oxides, fluorides and chlorides to 2500°K".
Argonne National Laboratory, ANL 57-50, L965
- (94) MILLER, F.A., WILKINS, C.H. - "Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions".
Anal. Chem., 24 (1952), 8, 1253 - 1294
- (95) MÜLLER, R.L., BAIDAKOV, L.A., BORISOVA, Z.U. - "Investigation of the electric conductivity of the arsenic - sulfur system in the vitreous state".
Solid state chemistry (traduit du russe), 168 - 179.
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (96) MÜLLER, R.L., ORLOVA, G.M., TIMOFEEVA, V.N., TERNOVA, G.I. - "Limits of glass formation in the system Arsenic - Soufre - Germanium".
Solid state chemistry (traduit du russe), 232 - 236
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (97) BAIDAKOV, L.A., BORISOVA, Z.U., MÜLLER, R.L. - Electrical conductivity of the Selenium - Arsenic system in the glassy state
J. appl. Chem. URSS, 34 (1961); 11, 2316 - 2323

- (98) AYO, L.G., KOKORINA, V.F. - "Verres d'optique transparents dans l'infrarouge jusqu'à 15 microns.
Opt. Mekh. Prom., 3 (1961), 48 - 53
- (99) BORISOVA, Z.U., KRYLOVA, L.A. - "Conductibilité électrique et microdureté de verres du système Arsenic - Sélénium - Phosphore".
Zh. prikl. Khim., 40 (1967), 1, 61 - 66
- (100) MARKOVA, T.P. - "Electrical conductivity of thallium sulfo-selenide arsenic glasses in relation to their structurochemical characteristics".
Electrical properties and structure of glass (traduit du russe), 133 - 135.
Ed. Consultants Bureau, New York 1965
- (101) BOBROV, A.I., BORISOVA, Z.U., FURSEI L.A. - "Electric conductivity of readily crystallizing glasses of the composition $\text{As-Se}_x\text{-Tl}_y$ ".
Solid state chemistry (traduit du russe), 149 - 153
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (102) BORISOVA, Z.U., MÜLLER, R.L., CHING TS'AI. - "The Electrical conductivity of glassy GeSe_x ".
J. appl. Chem. URSS, 35 (1962), 4, 749 - 751
- (103) MÜLLER, R.L., BAIDAKOV, L.A., BORISOVA, Z.U. - "Conductibilité électrique du système As-Ge-Se à l'état vitreux".
Vest. Leningr. Univ. (Ser. Fiz. Khim.), 10 (1962), 94 - 102
- (104) BORISOVA, Z.U., TIMOFEEVA, V.N. - "Electric conductivity of glasses with the composition $\text{As-Se}_x\text{-S}_{1,5-x}\text{-Ge}_y$ ".
Solid state chemistry (traduit du russe), 54 - 58.
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (105) BAIDAKOV, L.A. - "Electric conductivity of the vitreous system As-Se-Ge".
Solid state chemistry (traduit du russe), 194 - 201
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (106) SHKOL'NIKOV, E.V., BORISOVA, Z.U. - "Singularités chimiques de la structure des verres $\text{As-Se}_{1,5}\text{-Ge}_x$ ".
Vest. leningr. Univ. (Ser. Fiz. Khim.), 21 (1966), 4, 120 - 128
- (107) DOINIKOV, L.I., BORISOVA, Z.U. - "The electrical conductivity of vitreous compounds of general formula $\text{As-Se}_x\text{-B}_y$, $\text{As-Ge-Se}_x\text{-B}_y$
J. appl. Chem. URSS, 37 (1964), 7, 1453 - 1456

- (108) BORISOVA, Z.U., BOBROV, A.I. - "Electric conductivity of the arsenic - selenium - gallium vitreous system".
Solid state chemistry (traduit du russe), 247 - 252
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (109) DOINIKOV, L.I., BORISOVA, Z.U. - "Electric conductivity of vitreous $\text{As-Se}_x\text{-I}_y$ ".
Solid state chemistry (traduit du russe), 75 - 78
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (110) SHKOL'NIKOV, E.V. - "Investigation of the electric conductivity and microhardness of crystallising glasses $\text{As-Se}_{1,5}\text{-Sn}_x$ ".
Solid state chemistry (traduit du russe), 142 - 148
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (111) SHKOL'NIKOV, E.V. - "Synthèse et conductivité électrique des alliages vitreux $\text{As-Se}_{1,5}\text{-Si}_x$ ".
Vest. leningr. Univ. (Ser. Fiz. Khim.), 20 (1965), 4, 115 - 119
- (112) SHKOL'NIKOV, E.V., BORISOVA, Z.U. - Conductibilité électrique et microdureté des alliages vitreux et vitrocristallins $\text{As-Se}_{1,5}\text{-Pb}_x$ ".
Vest. Leningr. Univ. (Ser. Fiz. Khim.) 20 (1965), 4, 120 - 127
- (113) SAVAN, J.A., BORISOVA, Z.U. - "Influence du traitement thermique et de faibles addition de bismuth sur la conductivité électrique des séléniures d'arsenic vitreux".
Vest. leningr. Univ. (Ser. Fiz. Khim.), 21 (1966), 10, 153 - 156
- (114) SAVAN, J.A., KOSHINA, I.I., BORISOVA, Z.U. - "Domaine de vitrification dans le système As-Se-Cu ".
Vest. leningr. Univ. (Ser. Fiz. Khim.), 22 (1967), 10, 141 - 144
- (115) BORISOVA, Z.U., PAZIN, A.V. - "Investigation of the vitreous system antimony - selenium - germanium".
Solid state chemistry (traduit du russe), 63 - 66.
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (116) PANUS, V.R., BORISOVA, Z.U., ALEKSEEVA, T.T. - "Electrical conductivity of glasses in the arsenic - silicon - tellurium system".
J. appl. Chem. URSS, 41 (1968), 12, 2598 - 2600
- (117) PANUS, V.R., BORISOVA, Z.U. - "Glass formation in the system arsenic - germanium - tellurium".
J. appl. Chem. URSS, 39 (1966), 5, 937 - 940

- (118) PANUS, V.R., BORISOVA, Z.U. - "Electrical conductivity of the arsenic - germanium - tellurium system in the glassy state".
J. appl. Chem. URSS, 40 (1967), 5, 964 - 968
- (119) BORISOVA, Z.U., CHERNOVA, G.A. - "Electric conductivity of the vitreous system As-S-Se".
Solid state chemistry (traduit du russe), 79 - 84
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (120) BAIDAKOV, L.A., BORISOVA, Z.U., IPAT'EVA, V.V. - "Electric conductivity of vitreous $\text{As-Se}_{a-x}\text{-S}_x$ ".
Solid state chemistry (traduit du russe), 180 - 185
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (121) TIMOFEEVA, V.N., BORISOVA, Z.U. - "Electric conductivity of certain vitreous compositions $\text{As-S}_x\text{-Se}_y\text{-Ge}_z$ ".
Solid state chemistry (traduit du russe), 242 - 246
Ed. Consultants Bureau, New York 1966
- (122) WENGEL, T.N., KOLOMIETZ, B.T. - "Propriétés des semi-conducteurs vitreux du système As_2Se_3 - As_2Te_3 ".
Zh. tekhn. Fiz. SSSR, 27 (1957), 11, 2484 - 2491
- (123) KOLOMIETZ, B.T., PAVLOV, B.V. - "The optical parameters of vitreous arsenic chalcogenides".
Opt. Spectr., 22 (1967), 2, 149 - 151
- (124) VAIPOLIN, A.A., PORAI-KOSHITS, E.A. - "X-ray study of vitreous arsenic chalcogenides".
The structure of glass (traduit du russe) vol. 2, 423 - 425.
Ed. Consultants Bureau, New York 1960.

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . . D. I. E. T. A. T.
THESE DE : . . . ES. - SCIENCES. . PHYSIQUES.

NOM : P. E. R. N. O. T.
Prénoms : FRANÇOIS
né le 22 Juillet 19.37 à TROYES Dép^t : AUBE

1ère THESE : " ETUDE DES VERRES A BASE D'ELEMENTS LOURDS. "

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :



Vu et Approuvé

PARIS, le . . 17 . MAI . 1971.

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A handwritten signature in dark ink, consisting of several overlapping loops and strokes.

